

X

Physics Lib.

Col. 1

5. FOLGE, 1930, BAND 6, HEFT 2

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 398. Band

Kuratorium:

F. Paschen      M. Planck      R. Pohl  
A. Sommerfeld    M. Wien      E. Warburg

Unter Mitwirkung  
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.  
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Im Jahre 1930 erscheinen die Bände 4, 5 und 6 mit je 8 Heften. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 16. August 1930.

## In h a l t

---

|  | <small>Seite</small> |
|--|----------------------|
| Martin-Knudsen-Kopenhagen, Radiometerdruck und Akkommodationskoeffizient. (Mit 13 Figuren) . . . . .       | 129                  |
| A. K n e s c h e - München, Zur Theorie gedämpfter elektrischer Schwingungen . . . . .                     | 186                  |
| George Jaffé-Gießen, Zur Methodik der kinetischen Gastheorie   | 195                  |
| F. Bauer-Jena, Über den Spannungseffekt bei Lösungen von Elektrolyten in Aceton. (Mit 8 Figuren) . . . . . | 253                  |

---

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn **Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grünelsen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33**, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.



r  
g  
d  
u  
n  
d

ic  
un  
pr  
de  
ge

ge  
fü

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1930, BAND 6, HEFT 2

## *Radiometerdruck und Akkommodationskoeffizient*

*Von Martin Knudsen*

(Mit 13 Figuren)

### **Zusammenfassung**

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Untersuchung über Radiometerkräfte angestellt und zwar unter der Bedingung, daß alle Größen, von denen die Radiometerkraft abhängig sein könnte, insbesondere die auftretenden Temperaturen, gemessen wurden. Die Bedeutung des Akkommodationskoeffizienten für den Radiometerdruck wird nachgewiesen, und aus den Messungen bei niedrigen Drucken ergibt sich, daß der Akkommodationskoeffizient für die innere Energie einer zweiatomigen Gasart im untersuchten Falle dem Akkommodationskoeffizienten für die translatorische Energie gleichgesetzt werden kann.

### **Einleitung**

Über Radiometerkräfte gibt es eine sehr bedeutende Literatur, teils theoretischer, teils experimenteller Art; die ausgeföhrten Experimente wurden indessen häufig so angestellt, daß man es mit sehr komplizierten Phänomenen zu tun hatte, und die eine oder die andere sehr wesentliche Größe wurde nicht gemessen, weil das bei den angewandten Anordnungen der Versuche unmöglich war.

In einer früheren Arbeit: Ein absolutes Manometer<sup>1)</sup> habe ich einen besonders einfachen Fall unter solchen Bedingungen untersucht, daß sich die Theorie durchaus an Versuchen erproben ließ. Die Versuche waren so angeordnet, daß die Größe des Akkommodationskoeffizienten ohne Einfluß auf die Ergebnisse blieb.

Bei den gleich zu besprechenden Versuchen wurde angestrebt, eben die Bedeutung des Akkommodationskoeffizienten für den Radiometerdruck zu untersuchen; gleichzeitig wird

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 32. S. 809. 1910.

angestrebt, eine so einfache Versuchsanordnung zu wählen, daß sich die Theorie an den Versuchen erproben läßt, indem man alle Größen mißt, die in die theoretischen Formeln eingehen können.

Bekanntlich sinkt die spezifische Wärme des Wasserstoffs mit abnehmender Temperatur. Dieses Phänomen hat man damit erklärt, daß bei allmählich abnehmender Temperatur die Wasserstoffmoleküle oder einige von ihnen immer weniger geneigt sind, durch gegenseitige Zusammenstöße ihre innere Energie, insbesondere ihre Rotationsenergie, zu verändern. Weil es bekannt ist, daß dem Energieaustausch etwa zwei Drittel seines Wertes an seiner Vollständigkeit fehlen, wenn Wasserstoffmoleküle auf eine blanke Metallfläche stoßen, so könnte man vielleicht versucht sein zu erwarten, daß der Energieaustausch bei niedrigen Temperaturen für die translatorische Energie relativ größer sei als für die rotatorische.

Die angestellten Versuche ergeben, daß diese Vermutung unberechtigt ist, jedenfalls bei so hohen Temperaturen, wie sie bei den Versuchen angewandt wurden, und weil jetzt bekannt ist, daß zwei Modifikationen des Wasserstoffs vorkommen, scheint dies Resultat ganz natürlich.

#### Übersicht der Untersuchungsergebnisse

Die Versuche wurden mit einem dünnen, schmalen Platinband ausgeführt, das auf der einen Seite blank, auf der anderen Seite geschwärzt ist. Es befindet sich in einer ausgedehnten Gasmasse und wird elektrisch auf eine Temperatur  $T_1$ , die höher als die der Gasmasse ist, erwärmt. Man mißt die Temperatur  $T_1$ , die Temperatur  $T_0$  der Gasmasse und dessen Druck  $p$  weit vom Bande entfernt. Außerdem mißt man die Wärmemenge  $q'$ , die in jeder Sekunde von jedem Quadratzentimeter der geschwärzten Seite entweicht, ebenso wie die Wärmemenge  $q''$ , die in ähnlicher Weise der blanken Seite entströmt. In diesen Wärmemengen ist die Strahlung nicht mitgerechnet. Obgleich das Band faktisch auf beiden Seiten die gleiche Temperatur hat, werden die Gasdrücke an beiden Seiten  $p'$  und  $p''$  doch verschieden sein. Ihre Differenz  $p' - p''$  bezeichnet man als Radiometerdruck, und diese Größe wird gemessen. Es wird nachgewiesen, daß der Radiometerdruck in diesem Falle der

gleiche bleibt, als wenn die beiden Seiten des Bandes zwar dieselbe Oberflächenbeschaffenheit, aber einen Temperaturunterschied von bekannter Größe, der durch die Messungen bestimmbar ist, gehabt hätten.

Bei einer früheren Gelegenheit, bei der Messung der molekularen Wärmeleitung der Gasarten, habe ich nachgewiesen, daß ein unvollkommener Energieaustausch stattfindet, wenn die Gasmoleküle auf eine feste Wand stoßen. Um dieses Phänomen näher zu erklären, führte ich den Begriff Akkommakationskoeffizient ein. Daß diese oder eine jedenfalls ganz analoge Größe auch bei Radiometerkräften eine Rolle spielen muß, ist eine ganz einfache Folge der kinetischen Theorie.

Den Akkommakationskoeffizienten  $a$ , der bei der Wärmeleitung von Bedeutung ist, habe ich als das Verhältnis zweier Temperaturdifferenzen  $a = \frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0}$  definiert, wobei  $T_0$  (Fig. 1) die Temperatur der auf die Oberfläche eines festen Körpers stoßenden Gasmoleküle bezeichnet.  $T_1$  bezeichnet die Temperatur des festen Körpers und  $T_2$  die Temperatur der Gasmoleküle, nachdem sie von der Oberfläche des festen Körpers zurückgeworfen wurden.

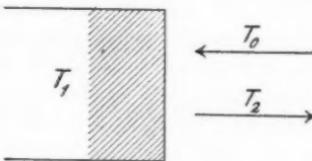


Fig. 1

Die im folgenden besprochenen Untersuchungen wurden mit Helium als Vertreter eines einatomigen und mit Wasserstoff als Vertreter eines zweiatomigen Gases ausgeführt.

*Untersuchung bei niedrigen Drucken.* Bei so niedrigen Drucken, daß die Breite des Bandes im Vergleich zu der mittleren Weglänge des umgebenden Gases verschwindend ist, kann man infolge der kinetischen Theorie

$$q = \frac{1}{2} p \bar{c}_0 \frac{T_1 - T_0}{T_0} a \quad \text{für eine einatomige Gasart}$$

und

$$q = \frac{1}{2} p \bar{c}_0 \frac{T_1 - T_0}{T_0} \left(1 + \frac{3}{4} f\right) a \quad \text{für eine zweiatomige Gasart}$$

setzen, wobei  $q$  die pro Sekunde pro Quadratzentimeter abgegebene, in Erg angegebene Wärmemenge und  $p$  der Druck

des Gases in Bar ist;  $\bar{c}_0$  ist die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle weit vom erwärmten Band entfernt, d. h. an den Stellen, wo die absolute Temperatur des Gases  $T_0$  ist.  $T_1$  ist die absolute Temperatur des Bandes und  $a$  der Akkommakationskoeffizient für die betreffende Gasart und Oberfläche.  $f$  ist durch die spezifischen Wärmen  $c_p$  und  $c_v$  des Gases bestimmt. Da  $f = \left(\frac{5}{3} - \frac{c_p}{c_v}\right) / \left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right)$  ist, wird  $f$  bei einer einatomigen Gasart Null. Für eine zweiatomige gilt die Formel für  $q$  doch nur unter der Voraussetzung, daß man den Akkommakationskoeffizienten  $a$  für die translatorische Energie des Gases dem Akkommakationskoeffizienten für die innere Energie der Gasmoleküle gleichsetzen kann.

Setzt man  $\bar{c}_0 = 14550 \sqrt{\frac{T_0}{M}}$ , wobei  $M$  das Molekulargewicht des Gases ist, und setzt man für Helium  $f = 0$  und  $M = 4,000$  und für Wasserstoff  $f = 0,6325$  und  $M = 2,016$ , werden die Formeln für  $q$

$$\text{für Wasserstoff } q = \frac{7555}{\sqrt{T_0}} (T_1 - T_0) p a,$$

$$\text{für Helium } q = \frac{3637,5}{\sqrt{T_0}} (T_1 - T_0) p a.$$

Da man bei den Messungen ein auf der einen Seite geschwärztes und auf der anderen Seite blankes Platinband verwendet, mißt man  $T_1$ ,  $T_0$ ,  $p$  und  $q' + q''$  und findet daraus mit obengenannten Formeln  $a' + a''$ , die Summe der Akkommakationskoeffizienten für die beiden Seiten des Bandes. Bei entsprechenden Messungen an einem beiderseitig blanken Band wird  $q''$  und damit  $a''$  bestimmt. Da nun  $a' + a''$  und  $a''$  bekannt sind, findet man hieraus  $a' - a''$ , den bei Wärmeleitungsversuchen gefundenen Unterschied zwischen den Akkommakationskoeffizienten an der geschwärzten und der blanken Seite des Bandes.

Für den entsprechenden Unterschied zwischen den Akkommakationskoeffizienten  $a'_t$  und  $a''_t$ , der nur die translatorische Energie der Gasmoleküle und nicht ihre innere Energie betrifft, gibt die kinetische Theorie für kleine Werte von  $T_1 - T_0$

$$p' - p'' = \frac{p (T_1 - T_0)}{4 T_0} (a'_t - a''_t),$$

woraus man  $a'_t - a''_t$  findet, da der Radiometerdruck  $p' - p''$  sowie  $p$ ,  $T_1$  und  $T_0$  direkt gemessen werden.

Das Ergebnis der Messungen war

für Wasserstoff

Wärmeleitung  $a' = 0,735$ ,  $a'' = 0,315$ ,  $a'_t - a''_t = 0,420$ ,  
Radiometerkraft  $a'_t - a''_t = 0,415$ ,

für Helium

Wärmeleitung  $a' = 0,909$ ,  $a'' = 0,411$ ,  $a'_t - a''_t = 0,498$ ,  
Radiometerkraft  $a'_t - a''_t = 0,512$ .

Da die Messungen so faktisch  $a' - a'' = a'_t - a''_t$  ergeben haben, nicht nur für Helium, sondern auch für Wasserstoff, darf man aus den Messungen der letzteren Gasart schließen, daß die translatorische Energie und die innere Energie Akkommodationskoeffizienten haben, die nicht merkbar verschieden sind.

Man kann den Begriff Akkommodationskoeffizient dahin zu erweitern suchen, daß er nicht nur für große Mengen von Molekülen gilt, denen man eine Temperatur beilegen kann, sondern auch für eine einzelne Molekülgattung, die mit konstanter Geschwindigkeit auf die Oberfläche eines festen Körpers stößt. Dann liefern die Messungen die Mittel zur Berechnung des Verhältnisses  $n'/n''$ , wobei  $n'$  die Anzahl von Maleen bezeichnet, die ein Molekül durchschnittlich auf eine rauhe Fläche stößt, vom ersten Male an, wo es einen Teil derselben trifft, bis es wieder die Fläche verläßt, und wobei  $n''$  eine entsprechende Bedeutung für eine blanke (glatte) Fläche hat. Die Betrachtung ergibt, daß

$$\frac{n'}{n''} = \frac{\log(1 - a')}{\log(1 - a'')} \text{ ist.}$$

Setzt man in diese Formel die obengenannten Werte für  $a'$  und  $a''$  ein, erhält man

für Wasserstoff  $\frac{n'}{n''} = 3,5$  und für Helium  $\frac{n'}{n''} = 4,5$ .

Von vornherein sollte man erwarten, daß  $n'/n''$  davon unabhängig sein müßte, welche Gasart zur Bestimmung benutzt wird. Die für Helium und Wasserstoff gefundenen Werte 4,5 und 3,5 sind recht verschieden, so daß die angestellte Betrachtung nicht sonderlich durch die ausgeführten Messungen gestützt wird. Doch sei hierbei daran erinnert, daß der prozentuale Fehler

auf  $1 - a$ , der in die Formel eingeht, besonders bei einer Annäherung von  $a$  an 1, sehr bedeutend wird.

Die für Wasserstoff sich ergebende Übereinstimmung zwischen dem bei Wärmeleitungsversuchen gefundenen Wert  $a' - a'' = 0,420$  und dem bei Radiometermessung gefundenen  $a'_t - a''_t = 0,415$  deutet auf die Berechtigung der Annahme hin, daß zwar die innere Energie der Wasserstoffmoleküle nach dem Maxwell'schen Gesetz verteilt, aber von der Verteilung der translatorischen Energie ganz unabhängig ist.

*Untersuchungen bei hohen Drucken.* In der Literatur ist wiederholt — so von W. H. W. Westphal — angegeben, daß man beim Eintragen des Radiometerdruckes  $p' - p''$  als Ordinate in einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit dem Logarithmus des Gasdruckes  $p$  als Abszisse eine Kurve erhält, die mit Bezug auf die Ordinate durch den Maximumspunkt der Kurve fast symmetrisch ist. Man hat für diese Druckabhängigkeit die Formel  $p' - p'' = \frac{1}{\frac{1}{ap} + bp}$  aufgestellt. Auch meine Messungen

zeigen, daß die erwähnte Symmetrie mit so guter Annäherung gilt, daß ich es nicht für zweckdienlich erachtet habe, eine unsymmetrische Formel aufzustellen, die mit den Versuchsergebnissen besser übereinstimmt als eine symmetrische.

In der nachstehenden symmetrischen Formel, die ganz gut zu den Versuchsergebnissen der untersuchten Gasarten Helium und Wasserstoff stimmt, bezeichnet  $p' - p''$  den Radiometerdruck,  $p$  den eigentlichen Gasdruck,  $T_1$  und  $T_0$  die absoluten Temperaturen des Bandes, bzw. der Umgebung.  $a'_t - a''_t$  ist der Unterschied zwischen den Akkommodationskoeffizienten an den beiden Seiten des Bandes:

$$p' - p'' = \frac{\frac{1}{2} p \left( \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} - 1 \right) (a'_t - a''_t)}{1 + b_1 p + c_1 p^2},$$

wo die Größen  $a'_t - a''_t$ ,  $b_1$  und  $c_1$  sich nur sehr wenig mit der Temperatur  $T_1$  ändern. Für kleine Werte von  $T_1 - T_0$  wurde gefunden für Helium  $a'_t - a''_t = 0,4898$  und für Wasserstoff  $a'_t - a''_t = 0,363$ , für Helium  $b_1 = 0,00545$ ,  $\sqrt{c_1} = 0,005234$ , für Wasserstoff  $b_1 = 0,00819$  und  $\sqrt{c_1} = 0,00744$ . Es ist kaum zu erwarten, daß eine so einfache Formel für alle Bandbreiten

Gültigkeit haben kann. So viel kann doch gesagt werden, daß die Radiometerkraft bei großen Drucken  $p$  eine Randwirkung ist, und infolgedessen muß  $c_1$  der Bandbreite  $B$  proportional sein, so daß man setzen kann  $c_1 = c B$ . Indem die Bandbreite bei meinen Versuchen 0,2484 cm betrug, wird die Formel für kleine Werte von  $T_1 - T_0$

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4 T_0} (a_t' - a_t'') \frac{1}{\sqrt{c B}} \frac{1}{\frac{1}{p \sqrt{c B}} + p \sqrt{c B} + \frac{b_1}{\sqrt{c B}}},$$

wo  $B$  in Zentimetern anzugeben ist, und wo für Helium  $\sqrt{c} = 0,0105$  und für Wasserstoff  $\sqrt{c} = 0,0149$ .

Die Größen  $b_1$  und  $\sqrt{c B}$  müssen beide die Dimension  $1/p$  haben, und bei meinen Versuchen wurden sie ungefähr gleich groß gefunden.

Der Radiometerdruck erreicht sein Maximum, wenn  $p \sqrt{c B} = 1$ , d. h. bei einem Druck, der der Wurzel der Bandbreite umgekehrt proportional ist, und der Maximalwert wird

$$\left( \frac{p' - p''}{T_1 - T_0} \right)_{\max} = \frac{1}{4 T_0} (a_t' - a_t'') \frac{1}{\sqrt{c B}} \frac{1}{2 + \frac{b_1}{\sqrt{c B}}}.$$

Setzt man annäherungsweise  $b_1 = \sqrt{c B}$ , bekommt man

$$\left( \frac{p' - p''}{T_1 - T_0} \right)_{\max} = \frac{1}{12 T_0} (a_t' - a_t'') \frac{1}{\sqrt{c B}}.$$

Will man die größtmögliche Radiometerkraft bei gegebenem Bandareal erreichen, wird es folglich vorteilhaft sein, das Areal in möglichst schmale Streifen aufzuteilen.

Die Messungen haben gezeigt, daß die Radiometerkraft, welche auftritt, wenn z. B. durch Bestrahlung die Wärmezufuhr konstant gehalten wird, ihr Maximum erhält bei einem Druck  $p$ , der viel niedriger ist als der Druck, bei welchem das Maximum erreicht wird, wenn die Temperaturdifferenz  $T_1 - T_0$  konstant bleibt. Dies wird einfach dadurch erklärt, daß die Wärmeleitung des Gases mit wachsendem Druck steigt, und infolgedessen sinkt  $T_1 - T_0$  mit wachsendem Druck, wenn die Wärmezufuhr bei allen Drucken dieselbe Größe hat.

### Berechnung der Wärmeabgabe bei niedrigen Drucken

Ein Platinband, dessen Länge vielmals größer als die Breite ist, wird in der Achse eines hohlen Zylinders mit absolut rauhen Wänden und einem im Verhältnis zur Bandbreite großen Radius ausgespannt angenommen. Die in der Einheit Erg ausgedrückte Wärmemenge, die durch Leitung durch das Gas von jedem Quadratzentimeter von der einen Seite des Bandes abgegeben wird, wird mit  $q'$ , die von jedem Quadratzentimeter der anderen Seitenflächen abgegebene Wärmemenge wird mit  $q''$  bezeichnet.  $q$  ist als gemeinsame Bezeichnung dieser beiden Größen gebraucht.

Außerdem werden folgende Bezeichnungen eingeführt:

$p$  = der Druck des Gases in Bar auf die umgebende Zylinderwand,

$N$  = Anzahl von Molekülen in jedem Kubikzentimeter an den Stellen wo der Druck  $p$  ist,

$dN$  = Anzahl der Moleküle, die Geschwindigkeiten zwischen  $c$  und  $c + dc$  besitzen. Es wird vorausgesetzt, daß die Anzahl bestimmt ist nach dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz.

Infolge der kinetischen Gastheorie wird die Anzahl von Molekülen  $d^2n$ , die in jeder Sekunde auf jeden Quadratzentimeter der Körperoberfläche stoßen und die Einfallswinkel im Raumwinkel  $d\omega$ , der mit der Oberflächennormale den Winkel  $x$  bildet, haben

$$d^2n = \frac{1}{4\pi} dN \cdot c \cdot \cos x \cdot d\omega,$$

sein. Jedes dieser Moleküle gibt die Energiemenge  $\frac{1}{2}mc^2$  ab, indem es durch den Anprall gegen den Körper seine Geschwindigkeit  $c$  verliert und die Masse jedes einzelnen Moleküls mit  $m$  bezeichnet wird. Die  $d^2n$  Moleküle geben also dem Körper eine Wärmemenge  $\frac{1}{2}\pi dN c \cdot \cos x \cdot d\omega \cdot \frac{1}{2}mc^2$ . Da  $d\omega = 2\pi \sin x dx$  ist, ergibt die Integration mit Rücksicht auf  $x$  die Wärmemenge  $\frac{1}{8}dNm c \cdot c^2$ . Integriert man mit Rücksicht auf  $N$  nach Maxwells Verteilungsgesetz, erhält man  $\frac{1}{8}Nm\bar{c}_0^3$ , wobei  $\bar{c}_0^3$  den mittleren Wert von  $c^3$  bezeichnet. Infolge des Maxwellschen Verteilungsgesetzes hat man  $\bar{c}_0^3 = \frac{1}{2}\pi(\bar{c}_0)^3 = \frac{4}{3}\bar{c}_0\bar{c}_0^2$ , wobei  $\bar{c}_0$  den Mittelwert von  $c$  und  $\bar{c}_0^2$  den Mittelwert von  $c^2$

bezeichnet. Wird dieses eingesetzt, ergibt sich, daß sämtliche stoßende Gasmoleküle die Wärmemenge  $q_{t,1} = \frac{1}{6} N m \bar{c}_0 \bar{c}_0^2$  an jedem Quadratzentimeter des Körpers in jeder Sekunde dadurch abgeben, daß die Moleküle ihre translatorische Energie beim Stoß verlieren. Infolge der kinetischen Theorie ist  $p = \frac{1}{3} N m \bar{c}_0^2$  und folglich

$$q_{t,1} = \frac{1}{2} p \bar{c}_0.$$

Infolge der kinetischen Theorie ist die Stoßzahl  $n$ , d. h. die Anzahl von Stößen, die jeder Quadratzentimeter in jeder Sekunde empfängt, durch  $n = \frac{1}{4} N \bar{c}_0$  bestimmt. Jedes stoßende Molekül wird also im Mittelwert die Wärmemenge  $\frac{q_{t,1}}{n} = \frac{2}{3} m \bar{c}_0^2$  abgeben.

Hat der Körper die gleiche Temperatur wie die Umgebung, muß jedes Molekül im Mittelwert dem Körper eine solche Energiemenge entziehen, daß der ganze Wärmeumsatz gleich Null wird, also die vorhergefundene Energiemenge  $q_{t,1}/n$ . Hieraus kann man schließen, daß nur mit anderen Werten für  $\bar{c}^2$  ein ganz analoger Ausdruck gelten muß, wenn der Körper nicht die gleiche Temperatur wie die Umgebung hat, wenn nur vorausgesetzt wird, daß die Geschwindigkeiten der sich entfernenden Moleküle nach dem gleichen Gesetz wie die einfallenden, also nach Maxwells Gesetz verteilt sind. Bezeichnet man die Geschwindigkeiten der sich entfernenden Moleküle mit  $c_2$ , entzieht folglich jedes von ihnen dem Körper eine Energiemenge, die den Mittelwert  $\frac{2}{3} m \bar{c}_2^2$  hat. Bei jedem einzelnen vollausgeführten Molekülstoß gibt der Körper also in allem die Energiemenge  $\frac{2}{3} m (\bar{c}_2^2 - \bar{c}_0^2)$  ab, und da die Stoßzahl  $n = \frac{1}{4} N \bar{c}_0$  ist, wird die ganze Wärmemenge, die der Körper von jedem Quadratzentimeter in jeder Sekunde an das umgebende Gas abgibt

$$q_t = \frac{1}{6} N m \bar{c}_0 \bar{c}_0^2 \left( \frac{\bar{c}_2^2}{\bar{c}_0^2} - 1 \right).$$

Die Voraussetzung, daß das gleiche Geschwindigkeitsgesetz, sei es Maxwells oder ein anderes, sowohl für die einfallenden wie für die sich entfernenden Moleküle gilt, kann man folgendermaßen ausdrücken: Wenn sich unter den ein-

fallenden Molekülen ein Bruchteil  $dN/N$  mit Geschwindigkeiten zwischen  $c_0$  und  $c_0 + dc_0$  befindet, wird auch unter den sich entfernenden derselbe Bruchteil mit Geschwindigkeiten zwischen  $c_2$  und  $c_2 + dc_2$  vorhanden sein, wobei  $\frac{c_2}{c_0} = \frac{dc_2}{dc_0} = k_t$  und  $k_t$  konstant ist. Hiermit ist also keineswegs vorausgesetzt, daß dieselben Moleküle, die mit der Geschwindigkeit  $c_0$  einfallen, sich nun auch mit der Geschwindigkeit  $k_t c_0$  entfernen müssen. Die Moleküle, die sich mit letzterer Geschwindigkeit entfernen, können sehr wohl einer ganz anderen Gruppe als derjenigen, die mit der Geschwindigkeit  $c_0$  eintraf, angehören. Indem wir also  $c_2 = k_t c_0$  setzen, ist auch  $\bar{c}_2 = k_t \bar{c}_0$  und  $\bar{c}_2^2 = k_t^2 \bar{c}_0^2$ . Setzt man dies in den Ausdruck für  $q_t$  ein, erhält man

$$q_t = \frac{1}{6} N m \bar{c}_0 \bar{c}_0^2 (k_t^2 - 1)$$

oder, da  $p = \frac{1}{3} N m \bar{c}_0^2$  ist,

$$q_t = \frac{1}{2} p \bar{c}_0 (k_t^2 - 1).$$

Besitzt ein Molekül außer der translatorischen Energie  $e_t$  auch innere Energie  $e_i$ , z. B. Rotationsenergie, die durch Anprall an einen festen Körper abgegeben oder verändert werden kann, muß man auch diese innere Energie berücksichtigen. Wenn  $c_p$  und  $c_v$  die spezifische Wärme der Gasart, bzw. bei konstantem Druck und konstantem Volumen bezeichnen, erhält man bekanntlich

$$\frac{\bar{e}_t + \bar{e}_i}{\bar{e}_t} = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{c_p}{c_v} - 1}, \text{ woraus } \bar{e}_i = \frac{\frac{5}{3} - \frac{c_p}{c_v}}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \cdot \bar{e}_t.$$

Setzt man

$$f = \frac{\frac{5}{3} - \frac{c_p}{c_v}}{\frac{c_p}{c_v} - 1}, \text{ ist } \bar{e}_i = f \bar{e}_t.$$

Wir wollen annehmen, daß  $e_t$  zwar nach Maxwell's Gesetz verteilt, aber von  $e_t$  ganz unabhängig ist. Wenn man  $\bar{e}_t = \frac{1}{2} m \bar{c}_0^2$  hat, gibt jedes stoßende Molekül also, indem es seine innere Energie einbüßt, eine Wärmemenge, die im Mittelwert  $\bar{e}_2 = \frac{1}{2} m \bar{c}_0^2 f$  beträgt, ab, und da die Anzahl von Stößen

$n = \frac{1}{4} N \bar{c}_0$  ist, ergibt sich für die ganze, vom Gase abgegebene Wärmemenge, die von innerer Energie herrührt,

$$\frac{1}{8} N m \bar{c}_0 \bar{c}_0^2 \cdot f = \frac{3}{8} p \bar{c}_0 f.$$

Wenn sich die Moleküle vom Körper entfernen und dabei innere Energie erwerben, die wir nach Maxwells Gesetz verteilt voraussetzen, wird jedes von ihnen im Mittelwert eine dem  $\bar{e}_i$  proportionale Energiemenge mit sich führen, die folglich  $\frac{1}{2} m \bar{c}_0^2 k_i^2 f$  gleichgesetzt werden kann. Multipliziert man mit der Stoßzahl  $n = \frac{1}{4} N \bar{c}_0$ , erhält man die dadurch jedem Quadratzentimeter und in jeder Sekunde von dem Gase entzogene Energie  $\frac{1}{8} N m \bar{c}_0 \bar{c}_0^2 k_i^2 f = \frac{3}{8} p \bar{c}_0 k_i^2 f$ . Hiervon subtrahiert man die Energiemenge, die von den Molekülen abgegeben wurde, bis sie ihre innere Energie einbüßten, und erhält dadurch, daß die durch die Stoße verursachte Veränderung der inneren Energie der Moleküle in allem dem Körper einen Wärmeverlust zufügen, der für jeden Quadratzentimeter und für jede Sekunde

$$q_i = \frac{1}{8} N m \bar{c}_0 \bar{c}_0^2 f (k_i^2 - 1) = \frac{3}{8} p \bar{c}_0 f (k_i^2 - 1)$$

beträgt. Die Summe  $q_t + q_i = q$  gibt die Wärmemenge, die in allem jedem Quadratzentimeter der Körperoberfläche in jeder Sekunde entzogen wird; sie wird folglich

$$q = \frac{1}{2} p \bar{c}_0 (k_t^2 - 1 + \frac{3}{4} f (k_i^2 - 1)).$$

Kann man hier  $k_i = k_t = k$  setzen, erhält man

$$q = \frac{1}{2} p \bar{c}_0 (1 + \frac{3}{4} f) (k^2 - 1).$$

Hätte man vorausgesetzt, daß bei jedem einzelnen Molekül  $e_i = f e_t$  ist, müßte  $\frac{3}{4}$  in diesem Ausdruck durch 1 ersetzt werden.

Indem wir für möglich annehmen, daß  $k$  und  $k_i$  verschieden sind, legt man den sich entfernenden Molekülen eine Temperatur  $T_t$  unter alleiniger Berücksichtigung der translatorischen Energie bei und eine andere Temperatur  $T_i$ , wobei nur die innere Energie berücksichtigt wird. Wir setzen  $\frac{T_t}{T_0} = \frac{\bar{c}_0^2}{\bar{c}^2} = k_t^2$  und analog  $\frac{T_i}{T_0} = k_i^2$ . Das läßt sich auch durch die Annahme ausdrücken, daß verschiedene Akkommodations-

koeffizienten  $a_t$  und  $a_i$  für die translatorische und die innere Energie gelten. Definitionsgemäß hat man  $a_t = \frac{T_t - T_0}{T_1 - T_0}$  und  $a_i = \frac{T_i - T_0}{T_1 - T_0}$ , was folgende Relation zwischen  $k$  und  $a$  ergibt:

$$k_t^2 - 1 = a_t \frac{T_1 - T_0}{T_0} \quad \text{und} \quad k_i^2 - 1 = a_i \frac{T_1 - T_0}{T_0}.$$

Setzt man dies in den Ausdruck für  $q$  ein, erhält man

$$q = \frac{1}{2} p \bar{c}_0 \frac{T_1 - T_0}{T_0} \left( a_t + \frac{3}{4} f a_i \right).$$

Setzt man schließlich den aus der kinetischen Theorie bekannten Wert  $\bar{c}_0 = 14\,550 \sqrt{\frac{T_0}{M}}$ , wobei  $M$  das Molekulargewicht des Gases ist, ein, ergibt sich

$$q = 7275 \frac{p}{\sqrt{M T_0}} (T_1 - T_0) \left( a_t + \frac{3}{4} f a_i \right).$$

Für den Fall, daß man  $a_t = a_i = a$  hat, erhält man

$$q = 7275 \frac{p}{\sqrt{M T_0}} (T_1 - T_0) \left( 1 + \frac{3}{4} f \right) a,$$

wobei bei einer einatomigen Gasart, wie Helium,  $f = 0$  ist.

Der sich ergebende Ausdruck stimmt mit demjenigen, den ich früher für die molekulare Wärmeleitung fand, überein. Für den Fall der Verschiedenheit von  $a_t$  und  $a_i$  läßt sich der letzte Ausdruck anwenden, unter der Voraussetzung, daß die Bedeutung von  $a$  durch  $a = \frac{a_t + \frac{3}{4} f a_i}{1 + \frac{3}{4} f}$  gegeben ist.

Bei der Bestimmung des Wertes  $f$  für Wasserstoff müßte genau genommen damit gerechnet werden, daß die spezifische Wärme des Wasserstoffs und damit  $f$  mit zunehmender Temperatur steigen, indem die Temperatur, für die  $f$  einzuführen ist, diejenige ist, mit der die Moleküle sich von dem erwärmten Körper entfernen. Diese Temperatur liegt bei den ausgeführten Versuchen zwischen  $30^\circ$  und  $100^\circ$  C, eben in einem Gebiet, in dem ich keine guten Messungen des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme feststellen konnte. Dieser ist jedoch kaum größer als 0,0002, und sieht man ganz davon ab, wird der bei  $f$  eingehende Fehler wohl kaum größer als 2 Proz.

und der Fehler bei  $a$  größer als 0,7 Proz. sein. Wir wollen daher in dem hier verwendeten Temperaturgebiet  $f$  als konstant ansehen.

Man könnte  $f$  aus den vorliegenden Werten für  $c_v$  finden. So haben M. Trautz und K. Hebbel<sup>1)</sup>  $c_v = 4,810$  kal/Mol Grad bei  $16^{\circ}\text{C}$  gefunden. Setzt man die Gaskonstante  $R = 1,986$  und erinnert sich, daß man hier  $c_p - c_v = R$  haben muß, wird  $f = \frac{2}{3} \cdot \frac{c_v}{R} - 1$  und folglich  $\frac{c_p}{c_v} = 1,4130$  und  $f = 0,6146$ . Scheel und Heuse<sup>2)</sup> fanden bei  $16^{\circ}$   $c_v = 4,875$ , woraus  $\frac{c_p}{c_v} = 1,4074$  und  $f = 0,6364$ . Lummer und Pringsheim<sup>3)</sup> fanden  $\frac{c_p}{c_v} = 1,4084$ , woraus  $c_v = 4,863$  und  $f = 0,6325$ . Dieser letzte Wert wird benutzt werden, da er gut zu dem vorigen stimmt. Würde man statt dessen  $f = 0,6146$  benutzt haben, wären die Werte für  $a$  nur mit 1 Proz. erhöht worden, während  $f = \frac{2}{3}$  die gefundenen Werte für  $a$  um 1,7 Proz. vermindert. Ist die Unsicherheit bei  $f$  so ohne wesentliche Bedeutung für die Bestimmung von  $a$ , läge der Fall anders, wenn die Annahme begründet wäre, daß man bei der Berechnung der Wärmeabgabe  $e_i = f e_t$  bei jedem Molekül setzen müßte. Dann müßten sämtliche, für Wasserstoff durch Wärmeleitungsversuche gefundenen Werte für den Akkommodationskoeffizienten  $a$  mit 0,942 multipliziert oder um 5,8 Proz. vermindert werden. Eine derartige Änderung würde die für Wasserstoff festgestellte Übereinstimmung zwischen  $a' - a''$  und  $a_t' - a_t''$  vermindern, was auf die Berechtigung der Annahme hindeutet, daß die innere Energie der Moleküle  $e_i$  ganz unabhängig von der translatorischen Energie  $e_t$  verteilt ist.

Mit  $f = 0,6325$  wird  $1 + \frac{1}{4}f = 1,4744$  und die Ausdrücke für  $q$

$$q = 0,7372 p \bar{c}_0 (k^2 - 1),$$

$$q = 10726 p (T_1 - T_0) \frac{1}{\sqrt{M T_0}} a.$$

1) M. Trautz und K. Hebbel, Ann. d. Phys. **74**, S. 320. 1924.

2) W. Scheel und K. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, S. 492. 1913.

3) O. Lummer und E. Pringsheim, Wied. Ann. **64**, S. 555. 1898.

Aus diesem Ausdruck für  $q$  findet man die molekulare Wärmeleitung durch Division mit  $p(T_1 - T_0)$ . Diese wird also  $10\,726 \frac{1}{\sqrt{MT_0}} \cdot a$  und ist mit der angegebenen Definition von  $a$  als von der Temperatur  $T_1$  des Bandes unabhängig anzunehmen.

Für Wasserstoff setzt man  $M = 2,016$ , was

$$q = 7555 p(T_1 - T_0) \frac{1}{\sqrt{T_0}} a$$

ergibt, was für  $T_0 = 293$

$$q = 441,4 p(T_1 - T_0) a$$

für Wasserstoff und

$$q = 212,5 p(T_1 - T_0) a$$

für Helium ergibt, wobei  $M = 4,00$ ,  $f = 0$ ,  $T_0 = 293^\circ$  ist.

#### Berechnung der molekularen Radiometerkraft

Wir wollen nun den Druck, mit dem das Gas auf das vorher genannte Band wirkt, berechnen und benutzen dabei die bisher verwendeten Voraussetzungen und Bezeichnungen.

Zuerst berechnet man den Teil des Druckes, der seine Ursache darin hat, daß die Moleküle beim Anprall gegen das Band ihre Geschwindigkeit  $c_0$  einbüßen, darauf den Teil, der daher röhrt, daß sie sich mit einer anderen Geschwindigkeit  $c_1$  entfernen.

Eine Anzahl von Molekülen  $d^2 n = \frac{1}{4\pi} d N \cdot c \cdot \cos x d\omega$  treffen auf jeden Quadratzentimeter des Bandes, in jeder Sekunde aus dem Raumwinkel  $d\omega$  kommend, mit Geschwindigkeiten zwischen  $c$  und  $c + dc$ . Bis ihre Geschwindigkeit Null geworden ist, gibt jedes dieser Moleküle bei dem Anprall eine Bewegungsmenge ab, deren Komponente in Richtung der Flächennormale  $mc \cos x$  ist. Wird  $d^2 n \cdot mc \cos x$  integriert mit Rücksicht auf  $x$  und  $n$ , erhält man  $\frac{1}{2} N m c_0^2 = \frac{1}{2} p$ . Das war übrigens vorauszusehen, denn der hier berechnete Teil des Druckes muß ganz unabhängig davon sein, ob Temperaturgleichgewicht herrscht oder nicht, und im Falle des Temperaturgleichgewichts

muß die Hälfte des Druckes, also  $p/2$  dadurch veranlaßt sein, daß die Moleküle ihre Geschwindigkeit einbüßen, während die andere Hälfte daher röhrt, daß sie eine neue und im Mittelwert ebenso große Geschwindigkeit erhalten. Da die Stoßzahl  $n = \frac{1}{4} N \bar{c}_0$  ist, trägt jedes stoßende Molekül mit einem Mittelwert  $\frac{2}{3} m \frac{\bar{c}_0^2}{\bar{c}_0}$  zum Drucke bei. Dieser letzte Ausdruck gilt natürlich auch für die sich entfernenden Moleküle im Falle des Temperaturgleichgewichtes; wären also die Geschwindigkeiten  $\bar{c}_2$  statt  $\bar{c}_0$  gewesen, so hätte jedes Molekül den Beitrag  $\frac{2}{3} m \frac{\bar{c}_2^2}{\bar{c}_2}$  bei seiner Entfernung geleistet. In dem hier betrachteten Falle ist indessen die Stoßzahl nicht  $\frac{1}{4} N \bar{c}_2$ , sondern  $\frac{1}{6} N \bar{c}_0$ , so daß sich dieser Teil des Druckes als  $\frac{1}{6} N m \frac{\bar{c}_2^2}{\bar{c}_2} \cdot \bar{c}_0$  ergibt. Wie bei der Berechnung der Wärmeabgabe wird  $\bar{c}_2 = k_t \bar{c}_0$ ,  $\bar{c}_2 = k_t \bar{c}_0$ ,  $\bar{c}_2^2 = k_t^2 \bar{c}_0^2$  gesetzt, was  $\frac{1}{6} N m \bar{c}_0^2 k_t = \frac{1}{3} p k_t$  gibt. Addiert man dies zu dem vorher gefundenen Teil des Druckes  $\frac{1}{2} p$ , ergibt sich der gesamte Druck, mit dem das Gas auf das Band wirkt, als

$$p' = \frac{1}{2} p (k_t + 1).$$

Der von der Erwärmung stammende Druckzuwachs  $p' - p$  wird also  $p' - p = \frac{1}{2} p (k_t - 1)$ , also ist  $p'(p' - p) = \frac{1}{2} p^2 (k_t^2 - 1)$ . Für die Wärmeabgabe  $q$  ergab sich  $q = \frac{1}{2} p \bar{c}_0 (1 + \frac{3}{4} f) (k^2 - 1)$ , so daß also folgende Relation besteht

$$\frac{q}{p'(p' - p)} = \frac{2 \bar{c}_0}{p} (1 + \frac{3}{4} f),$$

deren Gültigkeit unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Bandes zu erwarten ist.

In dem für  $p'$  gefundenen Ausdruck wird der Akkommodationskoeffizient  $a'_t$  eingesetzt, indem man wie früher  $k_t^2 - 1 = a'_t \frac{T_1 - T_0}{T_0}$  setzt, was

$$p' = \frac{1}{2} p \left( \sqrt{1 + a'_t \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)} + 1 \right)$$

ergibt. Also ist  $p' - p = \frac{1}{2} p \left( \sqrt{1 + a_t' \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)} - 1 \right)$  und  $p' (p' - p) = \frac{1}{4} p^2 a_t' \frac{T_1 - T_0}{T_0}$  und für kleine Werte von  $T_1 - T_0$

$$p' - p = \frac{1}{4} a_t' \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_0} \cdot p.$$

Den Druck  $p'$  habe ich nicht direkt zu messen versucht, dagegen aber  $p' - p''$ , den Druckunterschied der beiden Seiten desselben Bandes, dessen eine Seite blank, und dessen andere Seite geschwärzt war, so daß die beiden Seiten verschiedene Akkommodationskoeffizienten  $a_t'$  und  $a_t''$  besitzen. Die vorhergehenden Gleichungen ergeben

$$p' - p'' = \frac{1}{2} p (k_t' - k_t'')$$

oder

$$p' - p'' = \frac{1}{2} p \left( \sqrt{1 + a_t' \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)} - \sqrt{1 + a_t'' \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)} \right),$$

was sich auch

$$p' - p'' = \frac{1}{2} p \frac{T_1 - T_0}{T_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + a_t' \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)} + \sqrt{1 + a_t'' \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)}} (a_t' - a_t'')$$

schreiben läßt. Die Größe  $p' - p''$  wird als der Radiometerdruck bezeichnet. Für kleine Werte von  $T_1 - T_0$  ergibt dies angenähert

$$p' - p'' = \frac{1}{4} p \frac{T_1 - T_0}{T_0} (a_t' - a_t'') \frac{1}{1 + \frac{1}{4} (a' + a'') \frac{T_1 - T_0}{T_0}}.$$

Für  $a' + a'' = 1$ , welches annäherungsweise bei meinen Versuchen gilt, und für  $T_0 = 293$  lautet der Ausdruck:

$$p' - p'' = \frac{1}{4} p \frac{T_1 - T_0}{T_0} (a_t' - a_t'') \frac{1}{1 + 0,000853 (T_1 - T_0)}.$$

Das im vorhergehenden Entwickelte gilt nur, wenn man von den gegenseitigen Zusammenstößen der Moleküle absehen kann. Soll man daher  $a$  durch eine Versuchsreihe bei verschiedenen Drucken finden, muß man mittels Extrapolation den Wert finden, gegen den  $a$  konvergiert, wenn  $p$  sich Null nähert.

Um zu entscheiden, ob der Akkommodationskoeffizient  $a_i$  für die innere Energie des Wasserstoffs dem Akkommodationskoeffizienten  $a_t$  für die translatorische Energie gleich ist, bestimmt man

$$a' = \frac{a'_t + \frac{3}{4} f a'_i}{1 + \frac{3}{4} f}$$

durch Wärmeabgabe von der geschwärzten Seite des Bandes und die entsprechende Größe  $a''$  für die blanke Seite. Hieraus ergibt sich  $a' - a''$ . Durch Radiometerdruckmessung bestimmt man  $a'_t - a''_t$ ; wird diese gleich  $a' - a''$ , ist zu erwarten, daß  $a'_i = a'_i$  und  $a''_i = a''_i$  ist.

Bemerkt sei, daß die theoretische Betrachtung, die den Ausdruck für  $p'$  und damit für  $p' - p''$  ergab, ganz unverändert bleiben würde, wenn man angenommen hätte, daß

1. beide Bandseiten von gleicher Oberflächenbeschaffenheit seien,
2. beide Bandseiten vollkommen rauh wären, so daß  $a = 1$  wäre,
3. beide Bandseiten verschiedene Temperaturen  $T'_1$  und  $T''_1$  hätten.

Daraus geht hervor, daß man auch bei einer Messung von  $T'_1$  und  $T''_1$  nicht zu einem theoretischen Ausdruck für  $p' - p''$  kommen könnte, wenn man nicht  $a = 1$  auf beiden Seiten hat. Das ist in den gewöhnlich verwendeten Radiometern mit doppelten Flügeln und einer blanken und einer schwarzen Seite nicht der Fall. Man erhält so durch Bestrahlung einen Temperaturunterschied der beiden Seiten und hat zugleich einen Unterschied der Akkommodationskoeffizienten der beiden Seiten. Der Radiometerdruck wird dadurch recht groß, das Phänomen ist aber sehr kompliziert, und außerdem muß man auch mit Temperaturunterschieden in den umgebenden Glaswänden rechnen.

Bei meinen Versuchen zeigt eine einfache Berechnung, daß der Temperaturunterschied der Bandseiten so gering ist, daß der dadurch verursachte Radiometerdruck geringer ist als der Druck, der vom Aussenden der Wärmestrahlung herröhrt, und dieser Druck ist im Vergleich zu den gemessenen Radiometerdrücken ganz verschwindend.

## Der Akkommotionskoeffizient für einzelne Molekülstöße

Wenn ein Gasmolekül auf die Oberfläche eines festen Körpers trifft, läßt sich denken, daß das Gasmolekül, durch die Rauheit der Oberfläche veranlaßt, zwischen die Moleküle des festen Körpers hineingerät und von ihnen mehrmals zurückgeworfen wird, ehe es wieder die Oberfläche verläßt. Man hat doch auch angenommen, daß eine Art Adsorption stattfindet, ehe das Molekül wieder losgelassen wird. Da der Energieaustausch der Gasmoleküle, insonderheit der Wasserstoffmoleküle und des festen Platins, sich als so unvollständig erwiesen hat, muß man vermutlich annehmen, daß sich das Gasmolekül so kurze Zeit zwischen den Platinmolekülen aufhält, daß es nur eine recht begrenzte Anzahl von Stößen auszuführen vermag. Man hat es mit anderen Worten schwerlich mit einer Adsorptionswirkung zu tun, es scheint einfacher anzunehmen, daß einige von den Gasmolekülen in die Vertiefungen der Platinoberfläche hineingeraten und mehrere Male dort zurückgeworfen werden, ehe sie die Oberfläche verlassen.

Nehmen wir an, ein Platinband habe eine solche Temperatur, daß die Moleküle des umgebenden Gases im Falle des Temperaturgleichgewichts von Gas und Platin die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{c}_1$  besäßen. Nehmen wir an, daß eine Gruppe von Gasmolekülen, alle von der Geschwindigkeit  $c_0$ , auf das Platin stoßen und  $n$  Male in der Platinoberfläche zurückgeworfen werden, ehe sie mit einer Geschwindigkeit, deren Mittelwert wir mit  $c_n$  bezeichnen wollen, fortfliegen. Ist  $c_0 \leq \bar{c}_1$ , so muß auch  $c_n \leq \bar{c}_1$  gelten, und gelten muß auch, daß  $c_n$  mit größer werdendem  $n$  sich  $\bar{c}_1$  nähert. Die einfachste Annahme wäre die, daß mit jedem weiteren, von den Molekülen ausgeführten Stoß ihre Geschwindigkeiten  $c_n$  um eine Größe  $dc_n$  zunehmen, die demjenigen Betrag  $(\bar{c}_1 - c_n)$ , der den Molekülen am Erreichen ihrer Endgeschwindigkeit  $\bar{c}_1$  fehlt, proportional ist. Das ergibt die Gleichung

$$\frac{dc_n}{dn} = (\bar{c}_1 - c_n)k,$$

wobei  $k$  eine für die Gasart und den festen Stoff geltende, von der Oberflächenrauheit unabhängige Konstante ist.

Integration von  $n = 0$  bis  $n = n$  ergibt

$$\overline{c_1} - c_n = (\overline{c_1} - c_0) e^{-kn},$$

woraus

$$c_n - c_0 = (\overline{c_1} - c_0)(1 - e^{-kn}).$$

Hätte man in der Differentialgleichung die Energie der Moleküle eingesetzt, indem die Geschwindigkeiten durch die Geschwindigkeitenquadrate ersetzt werden, lautete die letzte Gleichung

$$c_n^2 - c_0^2 = (\overline{c_1^2} - c_0^2)(1 - e^{-kn}).$$

Summiert man über alle vorkommenden Geschwindigkeiten  $c_0$ , erhält man

$$\overline{c_n^2} - \overline{c_0^2} = (\overline{c_1^2} - \overline{c_0^2})(1 - e^{-kn}).$$

Man hat indessen

$$\frac{\overline{c_n^2} - \overline{c_0^2}}{\overline{c_1^2} - \overline{c_0^2}} = \frac{T_n - T_0}{T_1 - T_0}$$

und diese Größe ist definitionsgemäß dem Akkommodationskoeffizienten  $a$  gleich, so daß man also  $a = 1 - e^{-kn}$  und  $kn = -\log_e(1 - a)$  hat. Hat man für eine blanke Oberfläche  $a = a''$  und  $n = n''$  und für eine rauhe Oberfläche  $a = a'$  und  $n = n'$ , erhält man also

$$a' - a'' = e^{-kn''} - e^{-kn'} \quad \text{und} \quad \frac{n'}{n''} = \frac{\log(1 - a')}{\log(1 - a'')}.$$

Die Betrachtung ergibt so das Verhältnis  $n'/n''$  durch die gemessenen Akkommodationskoeffizienten bestimmt, sie ergibt aber keine direkte Kenntnis der Größe  $n''$ , da  $k$  eine Unbekannte ist.

Bezeichnet man für eine zweiatomige Gasart den Akkommodationskoeffizienten für die translatorische Energie mit  $a_t$ , denjenigen für die innere Energie mit  $a_i$  und die zugehörigen Werte für  $k$  mit  $k_t$  und  $k_i$ , hat man ferner zwei Oberflächen von verschiedener Rauheit, werden sich die mittels Wärmeleitung von jeder der beiden Oberflächen bestimmten Akkommodationskoeffizienten  $a'$  und  $a''$  durch

$$a' = \frac{a'_t + \frac{2}{3} f a'_i}{1 + \frac{2}{3} f} \quad \text{und} \quad a'' = \frac{a''_t + \frac{2}{3} f a''_i}{1 + \frac{2}{3} f}$$

ergeben. Setzt man für eine zweiatomige Gasart  $f = \frac{2}{3}$ , lauten die Gleichungen

$$a' = \frac{1}{3}(2 a'_t + a'_i), \quad a'' = \frac{1}{3}(2 a''_t + a''_i).$$

Sind  $a'$  und  $a''$  durch Wärmeleitungsversuche bestimmt, hat man die 4 Unbekannten  $a'_t$ ,  $a''_t$ ,  $a'_i$  und  $a''_i$  in beiden Gleichungen. Eine dritte Gleichung erhält man durch die Bestimmung von  $a'_t - a''_t$  mittels Radiometerversuchen, eine vierte Gleichung enthält schließlich der Ausdruck dafür, daß  $n'/n''$  den gleichen Wert für die translatorische wie für die innere Energie haben muß, da diese beiden Energieformen mit dem Platin bei den gleichen Stößen ausgetauscht werden. Die vierte Gleichung lautet

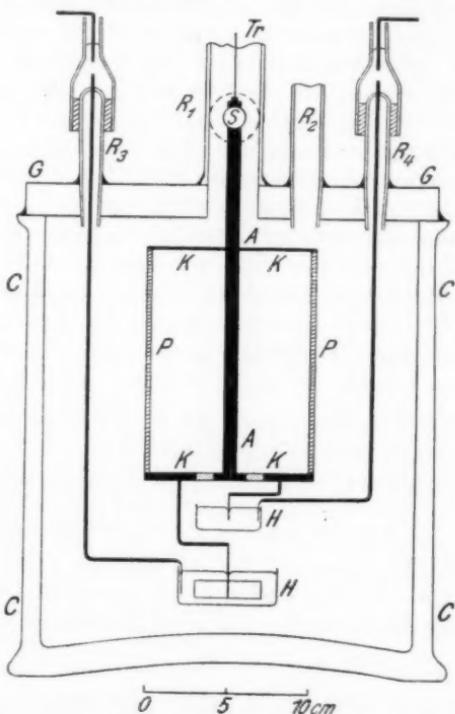
$$\frac{\log(1 - a'_t)}{\log(1 - a''_t)} = \frac{\log(1 - a'_i)}{\log(1 - a''_i)}.$$

Diese letzte Gleichung läßt sich wahrscheinlich nur in der Praxis anwenden, wenn sämtliche Werte für  $a$  von 1 so verschieden sind, daß  $1 - a$  mit angemessener prozentualer Genauigkeit bestimmt wird, und dies war bei meinen Versuchen kaum der Fall.

#### Apparate

Die bei den Messungen verwendeten Platinbänder, im ganzen 5, waren in zwei Glasbehälter, die untereinander durch ein Glasrohr verbunden waren, eingeschlossen. Von dieser führte ein Rohr nach einem Pipettensystem und einer Pumpe. Das Rohr war mit einer Falle versehen, die in flüssiger Luft kühl gehalten wurde. Zwei von den fünf Platinbändern bildeten die Seiten einer Drehwaage, die in einem der Glasbehälter angebracht war. Dieser bestand aus einem etwa 26 cm hohen Glaszylinder  $C$  (Fig. 2) vom inneren Diameter 23 cm. Der Glasrand war plangeschliffen und von einer 2 cm dicken Spiegelglasplatte  $G$  bedeckt, die mit Picein luftdicht auf dem Glaszylinder befestigt war. In die Mitte der Glasplatte war ein Loch gebohrt, über welchem man eine 25 cm hohe und 3 cm weite Röhre  $R_1$ , die mit einem planparallelen Fenster zur Spiegelablesung der Drehwaage versehen war, anbrachte. In andere Löcher des Glasdeckels ließen sich zugeschliffene Glasröhren einsetzen, von denen eine  $R_2$  der Verbindung mit den übrigen Teilen des Systems diente, zwei andere,  $R_3$  und  $R_4$ , dienten dem Ein- und Austritt des durch die Platinbänder zu schickenden elektrischen Stromes. Die Einrichtung der Drehwaage geht aus Fig. 2 hervor. Der Aufhängedraht  $T$

war aus Wolfram, seine Länge 11,97 cm und seine Dicke hatte die Fabrik als  $50 \mu$  angegeben. Der Spiegel  $S_1$  ist auf einem Aluminiumstab  $A$  angebracht, der zwei kupferne Querstäbe  $K$  trägt. Der untere Querstab ist unten abgebrochen und mit dem Aluminiumstab mittels Zwischenstücke aus



Schwingungsapparat zur Messung des Radiometerdruckes

Fig. 2

Glimmer isoliert verbunden. An die Enden der Kupferstäbe sind die Platinbänder  $P$  festgelötet. Die Stromzufuhr nach den Bändern geht, wie die Figur zeigt, unten durch zwei Quecksilbernäpfe  $H$  vor sich, so daß der Strom durch das eine Band aufsteigt und durch das andere absteigt. Unter anderem aus Rücksicht auf die Steifheit der Quecksilberflächen machte

man die Drehwaage recht groß. Die Länge der Platinbänder war so etwa 13,6 cm und ihre Abstände etwa 10 cm. Ihre Breite war etwa 0,25 cm. Im übrigen wurden alle Dimensionen genau ausgemessen, so ergab sich für das eine Band die Länge 13,60 cm, die Breite 0,2488 cm und für das andere die Länge 13,61 cm und die Breite 0,2569 cm. Die Summe der beiden Bandareale (Länge  $\times$  Breite) ergibt folglich  $6,88 \pm 0,01 \text{ cm}^2$ , so daß eine Kraft von 1 Dyn/cm<sup>2</sup> senkrecht auf die Bandflächen ein Drehmoment um die Achse von  $34,61 \pm 0,07 \text{ Dyn/cm}$  ergibt. Die Platinbänder waren aus physikalisch reinem Platin von Heraeus, ihre Dicke bestimmte man mittels Wägen als 0,00261 mm. Eine Reihe von Messungen des elektrischen Widerstandes eines Bandes, das man aus dem gleichen größeren Band wie die hier genannten herausgeschnitten hatte, ergaben folgende Temperaturabhängigkeit  $r_t = r_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$ , wobei  $\alpha = 0,0039791$  und  $\beta = -92 \cdot 10^{-8}$  war. Diese Konstanten für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes gelten auch für die übrigen verwendeten Bänder.

Vor der Zusammenstellung des Apparates bestimmte man das Drehmoment des Aufhängedrahtes, ohne dabei die beiden Quecksilbernäpfe zu verwenden. Die Schwingungsdauer bestimmte man teils für das nackte System, teils für das in der Weise angemessen belastete System, daß sein Inertimoment einen bekannten Zuwachs erhielt. Hieraus ergab sich das Inertimoment des nackten Systems als  $J = 80,06 \pm 0,34 \text{ g} \cdot \text{cm}^2$  mit der Schwingungsdauer  $\tau = 9,505 \pm 0,003$  Sekunden, und das Drehmoment  $D$  für den Winkel 1, aus  $D = \pi^2 \frac{J}{\tau^2}$  bestimmmt, ist  $D = 8,246 \pm 0,047 \text{ Dyn cm/Winkel}$ .

Bei den eigentlichen Messungen des Radiometerdruckes wurde der Ausschlag der Drehwaage mit einem Ablesefernrohr mit Skalenabstand 100,0 cm gemessen. Ein Radiometerdruck auf die Bänder von  $P \text{ Dyn/cm}^2$  wird also einen Ausschlag  $\alpha \text{ cm}$  an der Skala (aus Bogenmaß reduziert) hervorbringen, wobei  $P$  und  $\alpha$  durch die Gleichung

$$P \cdot 34,61 = \frac{\alpha}{200} \cdot 8,246$$

verbunden sind, woraus

$$P = \alpha (0,001264 \pm 0,000009),$$

wo die Unsicherheit der Konstanten also etwa 0,7 Proz. beträgt.

Die Platinbänder in diesem Apparat waren auf der einen Seite blank, auf der anderen mit Platinschwarz geschwärzt. Die Schwarzeschicht war nicht sonderlich dick, da sonst zu befürchten war, daß ihre äußerste Schicht eine andere Temperatur als das Band selbst haben könnte. Deshalb unterblieb ein weiteres Schwärzen, beispielsweise mit Kienruß. Die Bänder sahen im übrigen ganz schwarz aus und wurden natürlich in der Weise in der Drehwaage angebracht, daß ein Überdruck auf die schwarzen Seiten Drehmoment in gleicher Richtung für beide Seiten ergibt.

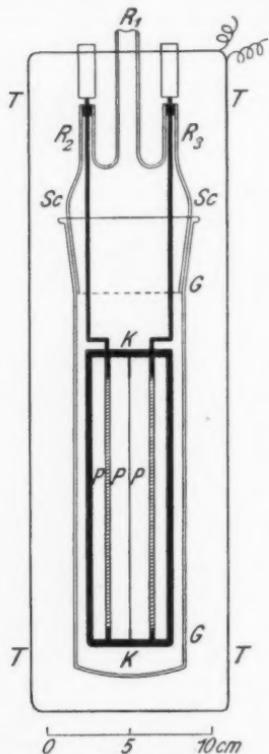
Mittels des hier beschriebenen Apparates, der im folgenden als Schwingungsapparat zu bezeichnen ist, kann man, wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen ist, an der Größe des Ausschlages den Druckunterschied auf der blanken und der geschwärzten Bandseite messen. Dieser Druckunterschied  $p' - p''$  wird im folgenden als der Radiometerdruck bezeichnet. Zudem kann man mittels Messung des Widerstandes der Bänder ihre mittlere Temperatur feststellen, und indem man zugleich den Spannungsverlust mißt, läßt sich die elektrische Energiemenge, die sich pro Sekunde in den Bändern absetzt, finden, was wiederum benutzt wird, um die Wärmemenge, die die Bänder pro Quadratzentimeter an das umgebende Gas pro Sekunde abgeben, zu finden.

Die drei übrigen von den fünf Platinbändern brachte man in einen besonderen Glasbehälter, der aus einer unten verschlossenen zylindrischen, etwa 28 cm hohen Glasröhre  $G$  mit dem inneren etwa 6,5 cm großen Diameter bestand. Oben verschloß man diese Röhre luftdicht mit einem Schliff  $S c$ , in den engere Röhren eingeblasen waren. Eins von diesen  $R_1$  führte nach dem übrigen Teil des Apparates, die vier anderen — die Figur zeigt nur zwei,  $R_2$  und  $R_3$ , dienten der elektrischen Stromzufuhr zu den Bändern, wie Fig. 3 zeigt. Die Bänder  $P$  waren in einem Rahmen aus 5 mm dickem Kupferdraht ausgespannt und alle drei an die untere kurze Seite des

Rahmens festgelötet. Oben waren die Bänder an kleine Metallstücke, die isoliert durch die obere kurze Seite des Rahmens geführt wurden, angelötet. Von diesen drei Metall-

stückchen, wie vom Rahmen selbst führte man den Leitungsdräht durch den Apparat hinaus, um so an dem gewünschten Band Messungen vorzunehmen. Die zylindrische Glasküvette war in einen etwas weiteren, mit Wasser gefüllten Glasbehälter (nicht auf der Figur gezeigt) gebracht, so daß sich die Temperatur der Umgebung bequem messen ließ.

Das der einen Längsseite des Rahmens zunächst stehende Band kehrt die Fläche nach vorn und ist auf beiden Seiten mit Platin-schwärze geschwärzt. Das der anderen Längsseite des Rahmens zunächst stehende Band kehrt ebenfalls die Fläche nach vorn und ist blank auf beiden Seiten. Das mittelste Band kehrt dagegen die Kante nach vorn und ist auf der einen Seite geschwärzt und auf der anderen blank. Indem man die beiden anderen Bänder wie angegeben kehrte, wollte man möglichst verhindern, daß sie das mittelste Band beeinträchtigen, da nur dieses Band zur Messung des



### Apparat mit festen Platinbändern

Fig. 3

für dieses Band zur Messung des Radiometerdruckes dienen kann. Schickt man den elektrischen Strom durch das Band und verstärkt ihn, bis der Widerstand und damit die Mitteltemperatur des Bandes den gewünschten Wert  $r$  erreicht, und mißt man die Stromstärke  $i_1$ , erhält man die Temperatur des Bandes und seine Wärmeabgabe. Da der Druck an seiner schwarzen Seite größer ist als an seiner blanken, wird es einen Bogen bilden, und stellt man

ein Ablesemikroskop auf den Bandrand in der Nähe der Bandmitte ein, sieht man einen Ausschlag. Die Größe dieses Ausschlages ist nicht nur durch die Größe des Radiometerdruckes, sondern auch durch die Straffheit des Bandes und den Längenzuwachs bestimmt, den das Band beim Erwärmen erhält. Die Messung des Ausschlages eignet sich deshalb schlecht zur Messung des Radiometerdruckes. Da indessen das Band von einem elektrischen Strom durchströmt wird, dessen Stärke genau gemessen wird, hat man durch ein Magnetfeld ein sehr geeignetes Mittel, das Band in die Gleichgewichtslage zurückzuführen, und man braucht nur das dazu nötige Magnetfeld zu kennen, um den Radiometerdruck festzustellen. Das Magnetfeld brachte man mittels eines elektrischen Stromes in einen Drahtrahmen mit 36 in zwei Lagen dichtaneinandergelegten Windungen zustande. Jede Windung bildete annähernd ein Rechteck von der Höhe 40 cm und der Breite 12 cm, so daß sich die Windungen eben um den Apparat herum anbringen ließen, wobei die Windungsebene annähernd durch die Platinbänder ging. Durch Messungen der Schwingungsdauer eines kleinen Magneten und durch Berechnung mittels der Dimensionen des Drahtrahmens ergab sich übereinstimmend, daß das Magnetfeld, das ein Strom von 1 Amp. in den Windungen an der Bandmitte hervorbringt, 2,400 Gauss ist. Ist der Strom im Bande  $i_1$  und die Stromstärke  $i_2$ , die durch die Windungen zu schicken ist, um das Band wieder in die Gleichgewichtslage zu bringen, wird jeder Zentimeter der Bandlänge der Radiometerkraft  $0,2400 \cdot i_1 \cdot i_2 \sin \alpha$  ausgesetzt sein, wobei  $\alpha$  der Winkel zwischen der Fernrohrachse ist, die in der Ebene des Bandes und der Drahtspule liegt. Dieser Winkel wurde als  $88,7^\circ$  gemessen. Ist  $B$  die Bandbreite, die als

$$0,2484 \pm 0,0003 \text{ cm}$$

gemessen wurde, beträgt der Radiometerdruck

$$P = \frac{0,2400}{B} \sin \alpha i_1 i_2,$$

oder mit Einsetzung der Zahlenwerte:

$$P = 0,9659 i_1 i_2.$$

Die Länge dieses Bandes betrug 15,31 cm, die Dicke 0,0002638. Die Konstanten für das blanke Band waren:

Länge 15,40 cm, Breite 0,2495 cm, Dicke 0,2611 und für das beiderseitig geschwärzte Band: Länge 15,20 cm, Breite 0,2444 cm, Dicke 0,0002632 cm.

*Elektrische Messungen.* Die Leitungen von den Platinbändern in dem festen wie in dem schwingenden System führten zu Quecksilbernäpfen außerhalb des Glasapparates, um bequem die Meßapparate von einem Band zum andern auswechseln zu können. Das Band, an dem die Messungen ausgeführt wurden, bildet die eine Seite einer Thomsonschen Widerstandsbrücke. Ehe man den Strom schließt, ist die Brücke auf den für das Blatt gewünschten Widerstand eingestellt unter Berücksichtigung des Widerstandes der Zuleitungen, und man verändert nun die Stromstärke, bis das Brückengalvanometer keinen Ausschlag zeigt. Dadurch wird erreicht, daß der Strom nicht länger als nötig durch das Band geht, und daß man nur mit ganz wenigen, vorher bestimmten Bandtemperaturen zu arbeiten braucht. Die Spannungsgefälle im Platinband wurde mit einem Kompensationsapparat gemessen und so mit einem Westonnormalelement verglichen, das man auf konstanter Temperatur hielt. Trotz des kleinen Temperaturkoeffizienten hatte sich dieses Element nämlich als recht empfindlich gegen Temperaturvariationen erwiesen. Obwohl man so mit großer Sorgfalt und den üblichen Vorsichtsmaßregeln mit Bezug auf Thermokräfte u. a. arbeitete, erwies sich die Genauigkeit in der Messung der Wärmeabgabe des Bandes nur als was man unumgänglich fordern muß. Das liegt daran, daß die Wärmestrahlung des Bandes oftmals den weitaus überwiegenden Teil der Wärmeabgabe ausmacht. Im übrigen wurden Stromwender im Leitungssystem angebracht, so daß immer Messungen mit entgegengesetzt gerichteten Strömen stattfanden. Das ist bei der Messung der Radiometerkraft von ganz besonderer Bedeutung um die Wirkung des Erdfeldes zu eliminieren, das trotz weitgehender Kompensation mittels eines permanenten Magneten ja den Strom im Band beeinflußt. Die Stromstärke  $i_2$ , die man durch die Drahtwindungen schickte, um die Radiometerkraft am mittelsten der festen Bänder zu kompensieren, wurde mittels Präzisionsamperemeter gemessen.

Die Benutzung zwei verschiedener Methoden zur Messung

des Radiometerdruckes geschah teils aus Rücksicht auf die Kontrolle und teils, weil man zwei verschiedene Empfindlichkeiten benutzen wollte. Das schwingende System ist nämlich empfindlicher als das feste Band, eignet sich aber weniger zur Messung von so großen Radiometerdrucken, daß das Spiegelbild des Maßstabes aus dem Gesichtsfeld des Ablesefernrohres weit herauschwingt. Die Empfindlichkeit für das schwingende System hatte man eben recht groß gewählt, um Radiometerdruckmessungen bei niedrigen Drucken zu ermöglichen, und von einer Änderung der Empfindlichkeit durch Einsetzen eines dickeren Aufhängedrahtes mußte man abssehen, denn aus Rücksicht auf die Abgabe von adsorbiertem Gas muß man den ganzen Apparat erst einige Monate unter Vakuum stehen lassen, ehe daran zu denken ist, mit so niedrigen Drucken wie wenige Bar zu arbeiten. In dem Druckgebiet, in dem der Radiometerdruck seinem Maximum nahe ist, wird eine Erwärmung der Bänder auf etwa  $5^{\circ}$  im schwingenden System das Spiegelbild des Maßstabes aus dem Gesichtsfeld herausbringen. Das Meßgebiet des schwingenden Systems wurde daher folgendermaßen erweitert:

Zwei große Drahtrollen brachte man dicht vor das große Zylinderglas, wobei die Enden gegen das schwingende System gerichtet sind. Durch die Drahtrollen ließ sich ein an einem Präzisionsamperemeter gemessener elektrischer Strom  $i_2$  schicken. Der Strom schafft ein der Stromstärke  $i_2$  proportionales Magnetfeld, und ist der Strom  $i_1$  in den Bändern, wird dieses einer Kraft, die  $i_1 i_2$  proportional ist, ausgesetzt sein. Die Messung wurde in der Weise ausgeführt, daß man zunächst die Gleichgewichtslage mit  $i_1 = 0$  und  $i_2 = 0$  bestimmte. Darauf schickt man einen Strom durch die Bänder, die dadurch erwärmt und der Radiometerkraft ausgesetzt werden. Man verstärkt den Strom bis zu  $i_1'$ ; dies ist so groß, daß der Ausschlag  $a$  eben nicht außerhalb des Maßstabes fällt. Dann schickt man einen Strom  $i_2'$  durch die Drahtwindungen, wodurch das schwingende System einem Moment  $k i_1' i_2'$  ausgesetzt wird;  $i_2'$  wird so abgepaßt, daß ein Ausschlag  $b$  entsteht, der dem Ausschlag  $a$  entgegengesetzt ist und ebenfalls möglichst groß gemacht wird. Das von der Magnetkraft herührende,  $i_1' i_2'$  proportionale Drehmoment hat also den Aus-

schlag  $a + b$  hervorgerufen und wie zu erwarten war, besteht ein konstantes Verhältnis  $k$  zwischen  $a + b$  und  $i_1' i_2'$ . Schickt man nun den zur Erwärmung auf die gewünschte Temperatur nötigen Strom  $i_1$  durch die Bänder, paßt man den magnetisierenden Strom  $i_2$  so ab, daß man einen angemessenen kleinen Ausschlag  $c$  erhält. Das von der Radiometerkraft durch die Stromstärke  $i_1$  hervorgerufene Drehmoment wird also dadurch bestimmt sein, daß es einen Ausschlag  $c + k i_1 i_2$  geben würde, wenn  $i_2$  Null gewesen wäre.

Die Schwingungsdauer war für das schwingende System etwa 20 Sekunden. Man hatte für eine angemessene Dämpfung gesorgt, indem der eine Platindraht, der in eine Quecksilberschale taucht, mit einem Platinflügel versehen war. Dieser Flügel tauchte ganz in das Quecksilber ein. Die Quecksilberoberflächen werden so nur von den 2 mm dicken Platindrähten durchbrochen, die im System gut zentriert waren, damit sie die Oberfläche so wenig wie möglich durch eine Drehung durchfahren sollten. Daß die Quecksilberoberfläche eine gewisse Steifheit besitzt, war erwartet; man bestimmte daher nie eine Gleichgewichtslage oder einen Ausschlag bei ruhigem System, sondern gerade, wenn es Schwingungen ausführte, von denen man in geeigneter Weise das Mittel nahm. Im übrigen erwiesen sich die Einstellungen als genauer, wenn man auf das Brett, auf dem der Schwingungsapparat aufgestellt war, klopfte. Dadurch bilden sich Wellen auf den Quecksilberflächen und der feste Überzug zerreißt.

Die Platinbänder im schwingenden System besaßen insgesamt einen Widerstand, der bei  $0^\circ$   $r_0 = 4,0508$  Ohm beträgt. Der Widerstand in den Zuleitungen, hauptsächlich innerhalb des Glasbehälters, wurde zu 0,026 Ohm gemessen. Dieser letzte Widerstand wurde bei der Einstellung an der Thomsenschen Brücke berücksichtigt: wünscht man z. B. die Platinbänder auf eine Mitteltemperatur von  $101,6^\circ$  C zu erwärmen, muß die Einstellung an der Thomsenschen Brücke  $r = 5,676$  Ohm sein. Die Wärmeentwicklung in beiden Bändern wird pro Sekunde folglich  $\left(\frac{V}{r}\right)^2 (r - 0,026)$ , wobei  $V$  das am Kompressionsapparat abgelesene Spannungsgefälle über den Widerstand  $r$  ist.

Als Beispiel einer mit dem schwingenden System beim Druck  $p = 0$ , d. h. nachdem die Quecksilberdiffusionspumpe längere Zeit in Tätigkeit gewesen war, ausgeführten Messung, wird folgender Auszug aus dem Journal angeführt:

| Zeit     | $r$   | $t_1$ | $t_0$ | $i_1$  | $V$    | $U$   | $H$   |
|----------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| 14 h 55' | 5,676 | 101,6 | 17,50 | 0,317  | 1,7770 | 23,15 | 29,30 |
| 15 h 00' | 5,676 | 101,6 | 17,52 | -0,317 | 1,7763 | 40,50 | 29,00 |

Die zu den Zeiten 14<sup>h</sup> 55' und 15<sup>h</sup> 00' vorgenommenen Messungen wurden mit derselben Stromstärke in entgegengesetzten Stromrichtungen ausgeführt. Die Temperatur der Bänder sollte  $t_1 = 101,6^\circ$  sein, die Thomsone'sche Brücke stellte man daher auf 5,676 ein.  $t_0$  ist die Temperatur des Glasbehälters, in dem sich das schwingende System befindet.  $i_1$  ist die an einem Präzisionsamperemeter gemessene Stromstärke durch die Bänder; diese Größe verwendete man nur zur Kontrolle, da sie nicht genau genug ist.

Aus Rücksicht auf die Anbringung des Amperemeters im Leitersystem müssen die unter  $i_1$  angesetzten Zahlen mit 100/101 multipliziert werden, um den Strom durch die Bänder zu ergeben. In dem genannten Fall ist die durch das Amperemeter bestimmte Stromstärke also 0,314 während  $V/r$  im Mittelwert 0,31301 beträgt, der also benutzt wird. Unter  $V$  sind in der Tabelle die Ablesungen des Kompensationsapparates angegeben und unter  $U$  die Größe der Ausschlagablesungen. Die Ausschläge selbst sind von den unter  $H$  angeführten Ruhestellungen an zu rechnen. Man sieht gleich, daß Ströme in entgegengesetzter Richtung nicht gleich große Ausschläge in entgegengesetzter Richtung geben. Der eine ist - 6,15, der andere 11,50, im Mittelwert 2,68, was einen Radiometerdruck von  $P = 0,0034$  Bar ergibt. Das beweist, daß der Apparat nicht vollkommen luftleer ist, denn der Strahlungsdruck allein kann nur einen etwa 200 mal kleineren Ausschlag bewirken. Ist auch an einer Stelle des Apparates flüssige Luft angebracht, vermag das doch nicht die Quecksilberdämpfe vom Behälter zu entfernen, da Quecksilber aus den beiden Quecksilberschalen verdampft. Das ist natürlich ein Nachteil, den ich aber nicht habe vermeiden

können. Der Druck hat im übrigen eine solche Größe, daß der Ausschlag von einem Wasserstoffdruck von 0,12 Bar hervorgerufen werden würde. Es leuchtet indessen unmittelbar ein, daß der Apparat sich zwar zur Druckmessung verwenden läßt, daß aber ein solcher Typ eine Eichung erfordert. Aus  $r$  und  $V$  ergibt sich die elektrische Wärmeentwicklung in den Bändern pro Sekunde als 0,5536 Watt, wovon ein Teil durch Wärmeleitung durch die Enden der Bänder verloren geht. Diesen Teil berechnet man aus einer Formel, die ich früher<sup>1)</sup> angegeben habe. Sie gab hier 0,0361 Watt. Dividiert man die Differenz mit dem Bandareal (Länge und Breite), ergibt sich für die Wärmemenge, die in der Sekunde von jedem Quadratzentimeter der einen Seite des Bandes entweicht, plus derjenigen, die von jedem Quadratzentimeter der anderen Bandseite entweicht  $0,07522 \text{ Watt/cm}^2 = 752200 \text{ Erg/sec} \cdot \text{cm}^2$ .

Bei den allermeisten, mit dem schwingenden System ausgeführten Messungen benutzte man die magnetische Kompen-sation, die in der genannten Weise in Ausschläge umgesetzt wurde. Für jeden der angewandten Drucke  $p$  in Bar angegeben und jede der benutzten Bandtemperaturen wird in ähnlicher Weise wie oben angegeben der Radiometerdruck  $p' - p''$ , ebenfalls in Bar angegeben, festgestellt und auch die Wärmeabgabe in Erg. Von letzterer subtrahiert man die Wärmemenge  $Q_{p=0}$ , die durch die Bandseiten im Vakuum (niedrigste erreichbare Drucke), abgegeben wird, der Rest ist die Wärmemenge  $q' + q''$ , die durch Leitung durch das Gas in jeder Sekunde von  $1 \text{ cm}^2$  der einen Bandseite plus  $1 \text{ cm}^2$  der anderen Bandseite entweicht.

In ähnlicher Weise erhält man die Wärmeabgaben an das umgebende Gas für die festen Bänder, von denen die Messungen an dem beiderseitig blanken Band von besonderem Interesse sind, indem man davon ausgeht, daß die molekulare Wärmeleitung von diesem Band dieselbe ist wie die von der blanken Seite der einseitig geschwärzten Bänder.

#### Bei niedrigen Drucken ausgeführte Messungen

Im Druckgebiet zwischen 0 und 25 Bar wurde mit Wasserstoff und darauf mit Helium drei Versuchsreihen I, II und III

1) Ann. d. Phys. 34. S. 628. 1911.

angestellt. Die eine dieser Reihen wurde in der Weise ausgeführt, daß man bei jedem der verwendeten Drucke unmittelbar nacheinander Messungen mit verschiedenen Bandtemperaturen anstelle. Von der niedrigsten Bandtemperatur ausgehend ging man zu höheren über, worauf die Reihe in umgekehrter Folge wiederholt wurde. Dadurch ergibt sich jedes Messungsergebnis als das Mittel zweier Wiederholungen. Die Temperatur der Umgebung war etwa 20°.

Durch diese Meßreihe bestimmte man die Wärmeabgabe von den Bändern des schwingenden Systems und zugleich diejenige von dem beiderseitig geschwärzten Band und dem beiderseitig blanken; zudem wurde die Radiometerkraft am schwingenden System gemessen.

Die Wärmeabgaben wurde auf Leitung durch die Enden korrigiert und dann auf Strahlung mittels der im Vakuum ausgeführten Messungen. Darauf dividiert man mit dem Temperaturunterschied  $T_1 - T_0$  zwischen Band und Umgebung, sowie mit dem Druck  $p$  des Gases und mit dem Flächenareal der Bänder. Die so ermittelte Größe ist ein angenäherter Wert für das molekulare Wärmeleitvermögen des Gases und wird für die geschwärzte Seite der Bänder des schwingenden Systems mit  $\frac{1}{p} \cdot \frac{q'}{T_1 - T_0}$  und für die blanke Seite mit  $\frac{1}{p} \cdot \frac{q''}{T_1 - T_0}$  bezeichnet. Das molekulare Leitvermögen für Gasart-Band definiert man als einen Wert, gegen den  $\frac{q}{p(T_1 - T_0)}$  konvergiert, wenn sich  $p$  und  $T_1 - T_0$  Null nähern.

Für das schwingende System wird so  $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$  durch Messungen der Wärmeabgabe der Bänder bestimmt. Indem man davon ausgeht, daß das beiderseitig blanke Band die gleiche Oberflächenbeschaffenheit hat wie die blanke Seite der Bänder des schwingenden Systems, erhält man  $\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$  durch die Wärmeabgabe des blanken Bandes bestimmt. Aus den so ermittelten Werten für  $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$  und für  $\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$  kann man  $\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$  und  $\frac{q' - q''}{p(T_1 - T_0)}$  finden. Diese Größen sind in der folgenden Tabelle (Reihe I) angegeben, während die Wärmeabgabe des beiderseitig geschwärzten Bandes wohl angegeben.

Wasserstoff  
Reihe I

| p     | $T_1 - T_0$ | $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$ | $a + a''$ | $a - a''$ | $a'_t - a''_t$ |
|-------|-------------|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|----------------|
|       |             |                                 |                           |                            |                                 |           |           | $a'_t - a''_t$ |
| 3,035 | 20          | 453                             | 330                       | 136                        | —                               | 1,036     | 0,408     | —              |
|       | 40          | 453                             | 327                       | 132                        | —                               | 1,039     | 0,423     | —              |
|       | 60          | 431                             | 322                       | 134                        | —                               | 0,992     | 0,365     | —              |
|       | 80          | 444                             | 307                       | 135                        | —                               | 1,024     | 0,391     | —              |
| 5,041 | 20          | 470                             | —                         | —                          | 299                             | 1,085     | —         | 0,379          |
|       | 40          | 458                             | —                         | —                          | 310                             | 1,059     | —         | 0,395          |
|       | 60          | 457                             | —                         | —                          | 306                             | 1,060     | —         | 0,392          |
|       | 80          | 460                             | —                         | —                          | 307                             | 1,071     | —         | 0,396          |
| 8,327 | 20          | 451                             | —                         | —                          | 329                             | 1,048     | —         | 0,432          |
|       | 40          | 446                             | —                         | —                          | 331                             | 1,039     | —         | 0,437          |
|       | 60          | 449                             | —                         | —                          | 327                             | 1,051     | —         | 0,435          |
|       | 80          | 455                             | —                         | —                          | 327                             | 1,077     | —         | 0,437          |
| 10,80 | 20          | 459                             | 299                       | 134                        | 314                             | 1,077     | 0,424     | 0,428          |
|       | 40          | 450                             | 297                       | 132                        | 321                             | 1,060     | 0,415     | 0,440          |
|       | 60          | 467                             | 297                       | 132                        | 308                             | 1,104     | 0,458     | 0,425          |
|       | 80          | 444                             | 297                       | 131                        | 302                             | 1,053     | 0,407     | 0,419          |
| 15,93 | 20          | 418                             | 293                       | 123                        | 292                             | 0,998     | 0,384     | 0,423          |
|       | 40          | 435                             | 292                       | 121                        | 298                             | 1,041     | 0,434     | 0,434          |
|       | 60          | 448                             | 285                       | 120                        | 292                             | 1,074     | 0,465     | 0,417          |
|       | 80          | 423                             | 276                       | 120                        | 285                             | 1,026     | 0,414     | 0,420          |
| 20,29 | 20          | 436                             | 292                       | 124                        | 261                             | 1,057     | 0,417     | 0,398          |
|       | 40          | 432                             | 289                       | 123                        | 267                             | 1,048     | 0,413     | 0,410          |
|       | 60          | 430                             | 287                       | 122                        | 261                             | 1,047     | 0,410     | 0,402          |
|       | 80          | 426                             | 283                       | 122                        | 259                             | 1,041     | 0,403     | 0,401          |

aber bei der Berechnung nicht benutzt ist. Die Messungen an diesem Band wurden nur zur Kontrolle verwendet. Es erwies sich übrigens, daß  $\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$  für dieses Band nur wenig von  $\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$  für die geschwärzten Seiten des schwingenden Systems verschieden war.

Die mittels des schwingenden Systems angestellten Messungen der Radiometerkraft dividierte man mit dem Areal der Bänder, indem man nur die eine Seite zum Areal mitrechnete. Dadurch entsteht eine Größe  $p' - p''$ , die naturgemäß als Radiometerdruck bezeichnet wird und die man als die Differenz des Druckes  $p'$  der Gasart an den geschwärzten Bandseiten und ihres Druckes  $p''$  an den blanken Bandseiten auffaßt. Dividiert man den Radiometerdruck mit  $p(T_1 - T_0)$ , entsteht eine ungefähr konstante Größe. Mit abnehmenden Werten für  $p$  und  $T_1 - T_0$  konvergiert diese Größe gegen einen für die Gasart und das Band charakteristischen Wert, der sich als der „molekulare Radiometerdruck“ bezeichnen läßt. In der Tabelle sind die aus den Beobachtungen berechneten Werte für  $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$  angegeben.

Wasserstoff  
Reihe II

| $p$          | $\frac{a' + a''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{(p' - p'') 10^6}{p(T_1 - T_0)}$ | $a' + a''$ | $a_t' - a_t''$ |
|--------------|---------------------------------|--|------------|----------------|
| 5,105        | 449                             | 321                                    | 1,046      | 0,413          |
| 10,19        | 443                             | 308                                    | 1,052      | 0,423          |
| 15,25        | 435                             | 285                                    | 1,051      | 0,416          |
| 20,29        | 425                             | 269                                    | 1,046      | 0,416          |
| Mittelwerte: |                                 |  | 1,049      | 0,417          |

Reihe III

|              |     |     |       |       |
|--------------|-----|-----|-------|-------|
| 0,925        | 451 | 324 | 1,035 | 0,394 |
| 1,846        | 459 | 321 | 1,055 | 0,396 |
| 2,736        | 468 | 322 | 1,077 | 0,401 |
| 3,677        | 461 | 322 | 1,064 | 0,404 |
| 4,587        | 461 | 317 | 1,066 | 0,403 |
| 5,493        | 459 | 311 | 1,063 | 0,400 |
| 6,396        | 456 | 306 | 1,057 | 0,396 |
| 7,295        | 455 | 302 | 1,058 | 0,395 |
| Mittelwerte: |     |     | 1,059 | 0,399 |

Helium  
Reihe I

| $p$    | $T_1 - T_0$ | $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$ | $a' + a''$ | $a' - a''$ | $a'_i - a''_i$ |
|--------|-------------|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|------------|------------|----------------|
| 5,205  | 30          | 284,5                           | 189,9                     | 85,3                       | 4050                            | 1,408      | 0,564      | 0,519          |
|        | 60          | 254,8                           | 183,7                     | 82,1                       | 3839                            | 1,285      | 0,456      | 0,510          |
|        | 80          | 256,5                           | 181,8                     | 81,0                       | 3768                            | 1,310      | 0,482      | 0,512          |
|        | 110         | 254,0                           | 182,8                     | 79,7                       | 3618                            | 1,322      | 0,491      | 0,510          |
|        | 130         | 251,2                           | 182,1                     | 78,8                       | 3549                            | 1,323      | 0,490      | 0,511          |
| 10,355 | 30          | 262,2                           | 184,2                     | 80,7                       | 3894                            | 1,336      | 0,516      | 0,5219         |
|        | 60          | 251,1                           | 178,4                     | 77,9                       | 3713                            | 1,304      | 0,496      | 0,5164         |
|        | 80          | 253,5                           | 176,2                     | 76,7                       | 3609                            | 1,333      | 0,526      | 0,5139         |
|        | 110         | 246,1                           | 175,3                     | 75,9                       | 3502                            | 1,318      | 0,504      | 0,5163         |
|        | 130         | 244,0                           | 174,4                     | 75,3                       | 3420                            | 1,323      | 0,505      | 0,5158         |
| 15,403 | 30          | 244,8                           | 180,5                     | 78,7                       | 3578                            | 1,282      | 0,460      | 0,5005         |
|        | 60          | 240,0                           | 174,9                     | 76,3                       | 3476                            | 1,281      | 0,468      | 0,5046         |
|        | 80          | 237,8                           | 172,5                     | 75,5                       | 3408                            | 1,285      | 0,471      | 0,5065         |
|        | 110         | 237,6                           | 170,6                     | 74,5                       | 3292                            | 1,308      | 0,489      | 0,5086         |
|        | 130         | 236,8                           | 170,1                     | 73,9                       | 3224                            | 1,320      | 0,496      | 0,5076         |
| 20,304 | 30          | 241,4                           | 177,7                     | 77,8                       | 3487                            | 1,298      | 0,466      | 0,5076         |
|        | 60          | 235,5                           | 172,4                     | 74,8                       | 3378                            | 1,290      | 0,473      | 0,5105         |
|        | 80          | 234,4                           | 169,9                     | 73,8                       | 3312                            | 1,300      | 0,484      | 0,5123         |
|        | 110         | 233,7                           | 168,3                     | 72,8                       | 3206                            | 1,320      | 0,498      | 0,5134         |
|        | 130         | 233,0                           | 167,3                     | 72,3                       | 3131                            | 1,333      | 0,506      | 0,5140         |
| 25,103 | 30          | 246,1                           | 174,3                     | 75,8                       | 3420                            | 1,356      | 0,526      | 0,5167         |
|        | 60          | 235,3                           | 169,1                     | 73,2                       | 3283                            | 1,321      | 0,503      | 0,5146         |
|        | 80          | 232,4                           | 167,0                     | 71,5                       | 3200                            | 1,321      | 0,511      | 0,5136         |
|        | 110         | 231,6                           | 165,4                     | 71,3                       | 3089                            | 1,341      | 0,518      | 0,5133         |
|        | 130         | 230,2                           | 164,8                     | 71,1                       | 3030                            | 1,349      | 0,517      | 0,5150         |

## Helium

 Reihe II  $T_1 - T_0 = 80^\circ$ 

| $p$    | $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{p'}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{p''}{p(T_1 - T_0)}$ | $a' + a''$ | $a' - a''$ | $a'_t - a''_t$ |
|--------|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|------------|------------|----------------|
| 5,303  | 250,8                           | 177,2                     | 73,5                       | 0,000                           | 1,265                     | 0,533                      | 0,5128     | —          | —              |
| 10,584 | 247,9                           | 175,3                     | 73,8                       | 3765                            | 1,273                     | 0,537                      | 0,5152     | —          | —              |
| 16,843 | 240,8                           | 173,1                     | 74,1                       | 3610                            | 1,257                     | 0,510                      | 0,5190     | —          | —              |
| 21,080 | 238,5                           | 170,5                     | 73,6                       | 3477                            | 1,265                     | 0,538                      | 0,5159     | —          | —              |
| 26,296 | 234,9                           | 168,1                     | 73,3                       | 3313                            | 1,267                     | 0,532                      | 0,5157     | —          | —              |
| 31,491 | 232,2                           | 165,6                     | 73,0                       | 3180                            | 1,272                     | 0,539                      | 0,5136     | —          | —              |

## Helium

 Reihe III  $T_1 - T_0 = 80^\circ$ 

| $p$   | $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{q'}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{p'}{p(T_1 - T_0)}$ | $\frac{p''}{p(T_1 - T_0)}$ | $a' + a''$ | $a' - a''$ | $a'_t - a''_t$ |
|-------|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|------------|------------|----------------|
| 1,016 | 209,7                           | 181,0                     | 73,3                       | 0,000                           | —                         | —                          | —          | —          | —              |
| 2,027 | 235,3                           | 180,1                     | 74,7                       | 3534                            | —                         | —                          | —          | —          | —              |
| 3,034 | 240,6                           | 179,7                     | 75,2                       | 3847                            | —                         | —                          | —          | —          | —              |
| 4,038 | 241,0                           | 182,4                     | 76,8                       | 3785                            | 1,193                     | 0,445                      | 0,5048     | —          | —              |
| 5,037 | 247,8                           | 181,5                     | 76,6                       | 3793                            | 1,194                     | 0,431                      | 0,5109     | —          | —              |
| 6,032 | 247,2                           | 179,7                     | 76,6                       | 3834                            | 1,228                     | 0,466                      | 0,5208     | —          | —              |
| 7,023 | 246,9                           | 181,0                     | 76,8                       | 3756                            | 1,225                     | 0,464                      | 0,5146     | —          | —              |
| 8,011 | 246,5                           | 179,2                     | 76,6                       | 3739                            | 1,224                     | 0,461                      | 0,5169     | —          | —              |
| 8,995 | 245,5                           | 179,1                     | 76,6                       | 3708                            | 1,222                     | 0,461                      | 0,5170     | —          | —              |
| 9,976 | 246,1                           | 180,7                     | 76,7                       | 3682                            | 1,216                     | 0,454                      | 0,5180     | —          | —              |
|       |                                 |                           |                            | 3636                            | 1,219                     | 0,457                      | 0,5159     | —          | —              |

Da die durch Beobachtungen ermittelten Werte für  $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$ , für  $\frac{q''}{p(T_1 - T_0)}$  und für  $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$  nur wenig mit dem Temperaturunterschied  $T_1 - T_0$  variieren, sind in der Tabelle nur ungefähre Werte für diese Größe angeführt. In den Tabellenwerten ist die Einheit Erg für die Wärmemenge und die Einheit Bar für den Druck verwendet.

Aus den für  $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$  beobachteten Werten ist  $a' + a''$  berechnet und ebenso ist  $q''$  zur Ermittlung von  $a''$  benutzt; aus den so gewonnenen Werten für  $a' + a''$  und für  $a''$  ist  $a' - a''$  berechnet und in der Tabelle angegeben. Aus den beiden Kolonnen  $a' + a''$  und  $a' - a''$  kann man so die bei jedem einzelnen Versuch bestimmten Akkommakoeffizienten  $a'$  für die geschwärzte und  $a''$  für die blanke Seite ermitteln. Aus den für  $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$  beobachteten Werten ist  $a'_t - a''_t$  berechnet, d. h. der Unterschied der Akkommakoeffizienten für die translatorische Energie der Moleküle für die beiden Seiten der Bänder. Bei den Berechnungen wurden folgende Interpolationsformeln angewandt — die Konstanten sind mittels der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt:

*Wasserstoff:* Für das blanke Band

$$a'' = \frac{\sqrt{T_0}}{7555} (1 - 0,000274(T_1 - T_0))^{-1} \cdot (1 - 0,00577p)^{-1} \cdot \frac{q''}{p(T_1 - T_0)} = 0,315.$$

Für das schwingende System

$$a' + a'' = \frac{\sqrt{T_0}}{7555} (1 - 0,000150(T_1 - T_0))^{-1} \cdot (1 - 0,00306p)^{-1} \cdot \frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)} = 1,050,$$

$$a'_t - a''_t = 4T_0 (1 + 0,000358(T_1 - T_0)) \cdot (1 + 0,01445p) \cdot \frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)} = 0,415.$$

*Helium:* Für das blanke Band

$$a'' = \frac{\sqrt{T_0}}{3637,5} (1 + 0,000701(T_1 - T_0)) \cdot (1 + 0,00558p) \frac{q''}{p(T_1 - T_0)} = 0,411.$$

Für das schwingende System

$$a' + a'' = \frac{\sqrt{T_0}}{3637,5} (1 + 0,000652(T_1 - T_0))$$

$$\cdot (1 + 0,00587 p \frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}) = 1,320,$$

$$a'_t - a''_t = 4 T_0 (1 + 0,001300(T_1 - T_0))$$

$$\cdot (1 + 0,009523 p) \frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)} = 0,5120.$$

Daß für Wasserstoff und Helium formell verschiedene Formeln verwendet wurden, ist ohne praktische Bedeutung.

Die zu  $p = 0$  und  $T_1 - T_0 = 0$  extrapolierten Werte sind also für Wasserstoff  $a' + a'' = 1,050$  und  $a'' = 0,315$ , woraus  $a' = 0,735$  und  $a' - a'' = 0,420$ , während die Radiometerkraft  $a'_t - a''_t = 0,415$  ergibt.

Diese beiden Akkommodationskoeffizientendifferenzen sind so wenig verschieden, daß man sie als gleich groß ansehen muß. Der gefundene Unterschied ist so gering, daß er ganz verschwinden würde, hätte man  $a'' = 0,318$  statt 0,315 gefunden, und eine Genauigkeit von 1 Proz. an dieser und den anderen Größen ist nicht zu erwarten. Aus der Tabelle ersieht man, daß die mittlere Abweichung der aus den Beobachtungen einzeln berechneten Werte für  $a' - a''$  und  $a'_t - a''_t$  0,024 ist, was eine mittlere Abweichung 0,007 des Mittelwertes ergibt.

In entsprechender Weise wurde für Helium  $a' + a'' = 1,320$  und  $a'' = 0,411$  gefunden, woraus  $a' = 0,909$  und  $a' - a'' = 0,498$ , während die Radiometerkraft  $a'_t - a''_t = 0,512$  ergibt.

Bei den Versuchsreihen II und III wurden nur Messungen an einer einzelnen Bandtemperatur, nämlich  $T_1 =$  etwa  $373^{\circ}$  Kelvin vorgenommen. Die für  $\frac{q' + q''}{p(T_1 - T_0)}$  und  $\frac{p' - p''}{p(T_1 - T_0)}$  beobachteten Werte und die daraus berechneten Werte für  $a' + a''$  und  $a'_t - a''_t$  sind in den Tabellen angegeben. Bei dieser Berechnung benutzte man dieselben Temperaturkoeffizienten, die in den Interpolationsformeln angeführt sind.

Diese Reihen zeigen eine befriedigende Übereinstimmung und ergeben ferner, daß sich auch bei so kleinen Druckänderungen wie 0,9 Bar, wie in den Reihen III angewandt, recht genaue Messungen der Akkommodationskoeffizienten an-

stellen lassen sowohl mittels der Wärmeabgabemethode wie mittels der Radiometermethode. Das war nicht von vornherein zu wissen, wenn man bedenkt, daß eine ständige Destillation von Quecksilber von den Stromzuleitungsnäpfen bei dem schwingenden System stattfindet.

Vergleicht man die einzelnen Werte innerhalb jeder Reihe von Akkommodationskoeffizienten, wird man bemerken, daß die Variationen bei  $a' - a''$  größer als in der Reihe für  $a'_t - a''_t$  sind. Die Radiometerkraftmessungen lassen sich also mit beträchtlich größerer prozentualer Genauigkeit als die Wärmeabgabemessungen ausführen. Das liegt daran, daß man bei letzteren Messungen eine Vakuumskorrektion hat, die zur Hauptsache von Strahlung herröhrt, und die um viele Male größer als die zu messende Differenz ist. Der dadurch entstehende Fehler läßt sich also nicht dadurch aufwiegen, daß man bei den Wärmeabgabemessungen über die genauen, elektrischen Meßmethoden verfügt. Daß sich die Werte für  $a' - a''$  als fast ebenso groß wie  $a'_t - a''_t$  für Helium erwiesen haben, deutet auf die Richtigkeit der angewandten theoretischen Betrachtungen und die hinlänglich genaue Ausführbarkeit von Messungen dieser Art hin. Damit ist eine gewisse Gewähr gegeben, daß man aus der Übereinstimmung von  $a' - a''$  mit  $a'_t - a''_t$  für Wasserstoff schließen darf, daß der Akkommodationskoeffizient für die innere Energie der Moleküle die gleiche Größe wie derjenige für die translatorische Energie hat.

#### Radiometerkraft bei höheren Drucken

Die Radiometerkraft bei höheren Drucken ist in letzter Zeit von mehreren Forschern eingehend behandelt worden, teils theoretisch, teils experimentell. Genannt seien so W. H. Westphal, E. Einstein, A. Einstein, H. E. Marsh, E. Condon, L. B. Loeb, G. Hettner, J. Mattauch, A. Sternthal, P. S. Epstein, M. Czerny, Irma Bleibaum, Th. Sexl, E. Brüche und W. Littwin. Ein recht ausführliches Literaturverzeichnis steht z. B. in einer Arbeit von Theodor Sexl.<sup>1)</sup>

Aus den meisten der genannten Arbeiten geht hervor, daß man bei hohen Drucken die Radiometerkraft als eine

1) Theodor Sexl, Ztschr. f. Phys. 52. S. 249. 1928.

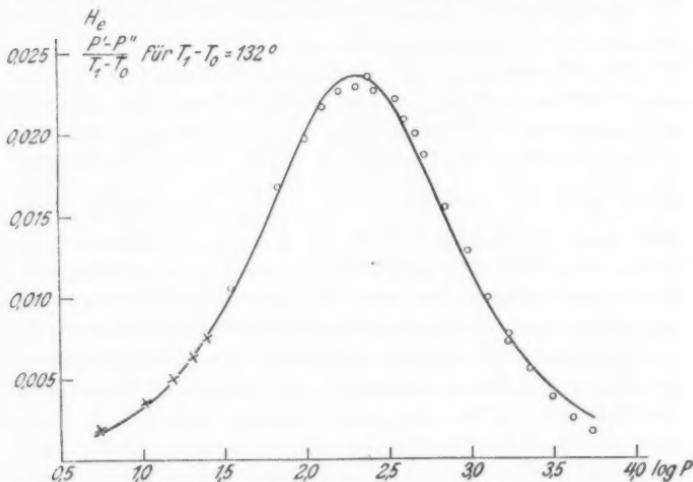


Randwirkung auf dem Blech oder Band auffassen muß, und daß sie  $p \lambda^2 \frac{\Delta T}{T}$  proportional gesetzt werden kann, wobei  $p$  der Druck,  $\lambda$  die mittlere Weglänge des umgebenden Gases,  $T$  seine absolute Temperatur und  $\Delta T$  der Temperaturunterschied der Seiten der Radiometerplatte ist. Da  $p \lambda = \lambda_1$  ist, wobei  $\lambda_1$  die mittlere Weglänge beim Druck 1 Bar bezeichnet, läßt sich der Ausdruck auch  $\lambda_1^2 \frac{\Delta T}{T} \cdot \frac{1}{p}$  schreiben, d. h. daß die Radiometerkraft für verschiedene Gasarten bei demselben Druck mit  $\lambda_1^2$  proportional ist, und daß sie für dieselbe Gasart dem Druck umgekehrt proportional ist. Da zudem bekannt ist, daß die Radiometerkraft bei kleinen Drucken dem Druck proportional ist, hat man diese Forderungen in einem Ausdruck verbunden, indem man die Radiometerkraft  $\frac{ap}{1 + bp^2}$  proportional setzt. Trägt man die Radiometerkraft als Ordinate in einem Koordinatensystem mit dem  $\log p$  als Abszisse ein, entsteht, wie Westphal nachgewiesen hat, eine symmetrische Kurve. Daß dies mit recht guter Annäherung mit den Beobachtungen übereinstimmt, geht aus mehreren verschiedenen Arbeiten hervor.

Die von anderen Forschern so gefundenen Ergebnisse habe ich bei meinen Versuchen bestätigt gefunden, und ich habe sie bei der Berechnung der Versuchsergebnisse angewendet. Doch scheint eine, wenn auch geringe Abweichung von der genannten Symmetrie zu bestehen, und zudem erwies es sich als notwendig, eine kompliziertere Temperaturabhängigkeit anzunehmen, als nur den Radiometerdruck  $p' - p''$  der Temperaturdifferenz  $T_1 - T_0$  des Blattes und der Umgebung proportional zu setzen.

Fig. 4 ist für alle meine angestellten Messungen typisch; als Abszisse ist  $\log_{10} p$  angeführt. Als Ordinaten sind die Werten  $\frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$  für Helium angegeben, indem  $T_1 - T_0$  den Wert  $132^\circ$  ( $T_0 = 293^\circ$  abs.) hatte. Die mit Punkten angegebenen Ordinaten röhren von den Messungen an dem mittelsten Band her, die mit Kreuz angegebenen stammen von Messungen mit dem schwingenden System. Die aufgezogene Kurve stellt eine symmetrische Funktion dar, die sämtliche Beobachtungen sehr angenähert befriedigt. Die Konstanten der Funktion sind

durch die Methode der kleinsten Quadrate bestimmt unter ausschließlicher Benutzung der mit dem mittelsten Band ausgeführten Messungen. Trotzdem sieht man, daß die von Beobachtungen mit dem schwingenden System herrührenden Kreuze beinahe auf der Kurve liegen. Bei höheren Drucken entstehen dagegen systematische Abweichungen der Beobachtungen von den genannten berechneten Funktionswerten, und



Radiometerkraft als Funktion des Druckes

Fig. 4

bei den höchsten Drucken sind die gemessenen Kräfte entschieden kleiner als berechnet.

Die angewandte Formel lautet

$$p' - p'' = \frac{\frac{1}{2} p \left( \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} - 1 \right) (a_t' - a_t'')}{1 + b_1 p + c_1 p^2}$$

oder

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{a_t' - a_t''}{2 T_0 \left( \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} + 1 \right)} \cdot \frac{p}{1 + b_1 p + c_1 p^2}$$

mit folgenden Werten der Konstanten

für Helium  $a'_t - a''_t = 0,4898$   $b_1 = 0,005450$   $\sqrt{c_1} = 0,005234$   
 für Wasserstoff  $0,363$   $0,00819$   $0,00744$ .

Diese Konstanten variieren nur sehr wenig mit der Temperaturdifferenz  $T_1 - T_0$ . Sie nehmen doch etwas ab mit wachsendem  $T_1 - T_0$ , so daß man setzen kann  $a'_t - a''_t = 0,4898 (1 - 0,0005(T_1 - T_0))$  für Helium und dieselbe Temperaturabhängigkeit benutzen für Wasserstoff und für die beiden anderen Konstanten  $b_1$  und  $\sqrt{c_1}$ .

In der folgenden Tabelle sind die bei verschiedenen Drucken  $p$  und verschiedenen Temperaturdifferenzen  $T_1 - T_0$  beobachteten Werte für den Radiometerdruck per Grad  $\frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$  angegeben. Außerdem ist die Größe  $\Delta$  angeführt, die zu der beobachteten zu addieren ist, um die durch die Formel bestimmte zu bekommen.

### Helium

Beobachtete Werte für  $10^4 \frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$ , sowie für  $10^4 \Delta$

| $p =$                  | 35,7 | 68,9 | 99,7 | 128,2 | 163,5 | 204,1 | 245 |
|------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-----|
| $T_1 - T_0 = 32^\circ$ | 133  | 205  | 221  | 250   | 259   | 261   | 268 |
| $10^4 \Delta$          | -16  | -20  | +1   | -8    | -6    | -6    | -17 |
| $62^\circ$             | 117  | 185  | 218  | 227   | 244   | 245   | 250 |
|                        | -4   | -7   | -3   | +9    | +3    | +5    | -4  |
| $82^\circ$             | 115  | 180  | 211  | 227   | 238   | 239   | 247 |
|                        | -5   | -5   | 0    | +5    | +5    | +7    | -4  |
| $112^\circ$            | 111  | 174  | 204  | 224   | 232   | 234   | 241 |
|                        | -4   | -4   | +1   | +2    | +6    | +7    | -3  |
| $132^\circ$            | 108  | 169  | 199  | 219   | 228   | 231   | 237 |
|                        | -3   | -3   | +3   | +3    | +6    | +7    | -2  |
| $p =$                  | 271  | 357  | 395  | 463   | 530   | 712   | 956 |
| $T_1 - T_0 = 32^\circ$ | 253  | 244  | 223  | 218   | 194   | 160   | 132 |
| $10^4 \Delta$          | -5   | -17  | -5   | -16   | -6    | -4    | -6  |
| $62^\circ$             | 239  | 230  | 212  | 205   | 186   | 152   | 122 |
|                        | +3   | -7   | +2   | -6    | -1    | +2    | +2  |
| $82^\circ$             | 235  | 227  | 211  | 203   | 186   | 153   | 123 |
|                        | +4   | -7   | +1   | -6    | -2    | 0     | 0   |
| $112^\circ$            | 231  | 225  | 207  | 202   | 186   | 155   | 127 |
|                        | +3   | -7   | +2   | -8    | -5    | -4    | -5  |
| $132^\circ$            | 228  | 223  | 210  | 202   | 188   | 156   | 129 |
|                        | +3   | -8   | -4   | -9    | -9    | -7    | -8  |

## Helium (Fortsetzung)

| $p =$                  | 1283 | 1701 | 1722 | 2283 | 3064 | 4113 | 5521 |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $T_1 - T_0 = 32^\circ$ | 97   | 85   | 75   | 65   | 53   | 41   | 32   |
| $10^4 A$               | +3   | -7   | +3   | -5   | -7   | -6   | -5   |
| $62^\circ$             | 93   | 72   | 70   | 53   | 37   | 26   | 19   |
|                        | +6   | +5   | +7   | +7   | +8   | +9   | +8   |
| $82^\circ$             | 95   | 72   | 71   | 52   | 37   | 25   | 18   |
|                        | +3   | +5   | +5   | +7   | +8   | +10  | +8   |
| $112^\circ$            | 96   | 74   | 73   | 53   | 37   | 25   | 17   |
|                        | +1   | +2   | +3   | +6   | +8   | +9   | +9   |
| $132^\circ$            | 101  | 77   | 74   | 57   | 38   | 26   | 18   |
|                        | -4   | -1   | +2   | +2   | +7   | +8   | +8   |

## Wasserstoff

Beobachtete Werte für  $10^4 \frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$ , sowie für  $10^4 A$

| $p =$                  | 30,67 | 55,29 | 99,68 | 179,7 | 323,9 | 583,9 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T_1 - T_0 = 30^\circ$ | 72,9  | 98,3  | 131,8 | 122,6 | 99,3  | 61,1  |
| $10^4 A$               | -2,6  | +3,9  | -4,9  | +5,3  | +5,0  | +11,3 |
| $60^\circ$             | 70,2  | 100,2 | 126,1 | 125,3 | 101,8 | 65,8  |
|                        | -2,2  | -1,1  | -2,5  | 0,0   | +0,9  | +5,7  |
| $80^\circ$             | 67,8  | 98,0  | 122,5 | 125,0 | 101,9 | 67,2  |
|                        | -1,3  | -0,9  | -0,9  | -1,3  | -0,2  | +3,8  |
| $130^\circ$            | 62,4  | 91,6  | 116,8 | 122,7 | 103,2 | 66,8  |
|                        | +0,6  | +1,0  | +0,1  | -2,7  | -3,6  | +3,1  |

Für kleine Werte von  $T_1 - T_0$  wird die Formel

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{p}{1 + b_1 p + c_1 p^2}.$$

Mit den oben angegebenen Werten von  $b_1$  und  $c_1$  hat die Formel nur Gültigkeit für die bei den Versuchen benutzte Bandbreite  $B = 0,2484$  cm, und die ausgeführten Messungen erlauben nicht mit Sicherheit zu entscheiden, wie  $B$  in die Konstante  $b_1$  eingeht.

Mit abnehmendem Druck  $p$  konvergiert die Formel gegen den theoretisch gefundenen Ausdruck. Die Radiometerkraft ist eine Flächenwirkung, und die Größe  $\frac{p' - p''}{T_1 - T_0}$  ist von  $B$  unabhängig.

Für sehr große Werte von  $p$  gibt die Formel

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{c_1 p}.$$

Wie A. Einstein und andere gezeigt haben, und wie ich es auch bestätigen konnte, ist die Radiometerkraft bei großen Drucken eine Randwirkung, und die auf die Längeneinheit des Bandes wirkende Kraft  $(p' - p'')B$  muß somit von  $B$  unabhängig sein. Infolgedessen muß  $c_1 B$  proportional sein, so daß man setzen kann  $c_1 = c B$ . Bei meinen Messungen war  $B = 0,2484$  cm, was für Helium  $\sqrt{c} = 0,01050$  und für Wasserstoff  $\sqrt{c} = 0,0149$  ergibt.

Die Formel kann jetzt so geschrieben werden

$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{p}{1 + b_1 p + c B p^2} = \\ \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{\sqrt{c B}} \frac{1}{\frac{1}{p \sqrt{c B}} + p \sqrt{c B} + \frac{b_1}{\sqrt{c B}}}.$$

Aus dieser Schreibweise erkennt man sofort die symmetrische Form, und daß der Radiometerdruck Maximum wird für  $p = p_m$ , wo  $p_m \sqrt{c B} = 1$ , d. h. bei einem Druck, welcher der Wurzel der Bandbreite umgekehrt proportional ist.

Der maximale Wert des Radiometerdruckes wird dadurch bestimmt, daß

$$\left( \frac{p' - p''}{T_1 - T_0} \right)_{\max} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{2 \sqrt{c B} + b_1}.$$

Bei meinen Messungen wurde sowohl für Helium wie für Wasserstoff gefunden, daß man mit guter Annäherung  $b_1 = \sqrt{c_1} = \sqrt{c B}$  setzen kann, was ergibt

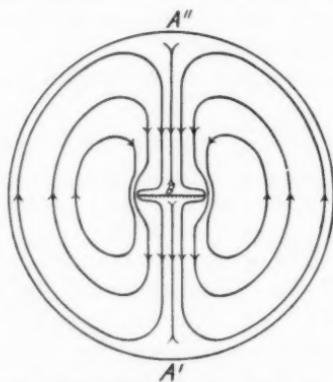
$$\frac{p' - p''}{T_1 - T_0} = \frac{1}{4 T_0} (a'_t - a''_t) \frac{1}{\sqrt{c B}} \frac{1}{1 + \frac{1}{p \sqrt{c B}} + p \sqrt{c B}}$$

und

$$\left( \frac{p' - p''}{T_1 - T_0} \right)_{\max} = \frac{1}{12 T_0} \frac{a'_t - a''_t}{\sqrt{c B}}.$$

Daß der maximale Radiometerdruck  $\sqrt{B}$  umgekehrt proportional ist, und daß somit die maximale Radiometerkraft pro Längeneinheit des Bandes  $\sqrt{B}$  direkt proportional ist, wird durch

einige später zu erwähnende Versuche bestätigt. Dies kann jedoch bei weitem nicht als sichergestellt betrachtet werden, denn es ist zu erwarten, daß eine so einfache Formel wie die gefundene schwerlich allgemeingültig gemacht werden kann, d. h. Gültigkeit für jede Gasart, jede Bandbreite und jedes umgebende Gefäß beanspruchen. Es muß z. B. daran erinnert werden, daß die Bandbreite bei meinen Versuchen nicht als verschwindend klein angesehen werden kann gegen die Entfernung Band-Glaswand. Diese Entfernung sollte somit auch



Strömungslinien um ein einseitig  
geschwärztes und erwärmtes Platinband *B*

Fig. 5

in einer Formel auftreten, welche Vollständigkeit beansprucht. Wie diese Entfernung eingeht, habe ich nicht untersucht, die folgende Betrachtung wird jedoch vielleicht einen Begriff davon geben können.

*A' A''* (Fig. 5) sei ein Querschnitt des zylindrischen Glasgefäßes, daß das Band *B* — dieses ist an der gegen *A'* gerichteten Seite geschwärzt — umgibt. Die einseitige Schwärzung wirkt ganz so, als habe das Band auf beiden Seiten die gleiche Oberflächenbeschaffenheit gehabt, aber eine höhere Temperatur an der geschwärzten als an der blanken Seite. Dieser Temperaturunterschied ruft im Gas Horizontalströmungen hervor, indem das Gas von der kalten Bandseite um den Rand herum nach der warmen Seite gezogen wird. Das Band wirkt mit

einer Kraft auf das Gas, und diese wirkt auf das Band mit einer Reaktionskraft zurück, die eben die Radiometerkraft (bei hohen Gasdrucken) ist. Die Radiometerkraft läßt sich auch dadurch erklären, daß das Gas an der geschwärzten Bandseite eine höhere Temperatur und daher einen höheren Druck als an der blanken Seite besitzt. Dieser Druckunterschied, eben der Radiometerdruck, wird sehr klein, weil das Gas von der geschwärzten Seite an den Glaswänden entlang nach der blanken Bandseite hin entweicht. Je größer der Widerstand gegen diese Gasströmung wird, desto größere Radiometerkraft ist auch bei im übrigen gleichen Verhältnissen zu erwarten. Je kleineren Radius man im zylindrischen Glasgefäß wählt, desto größerer Widerstand gegen die Gasströmungen und folglich auch desto größere Radiometerkraft ist zu erwarten. Daher ist anzunehmen, daß man bei einer Formel von dem hier angewandten Typ den Radius des Glasgefäßes in den Nenner einführen muß.

Es steht zu erwarten, daß eine gewisse Beziehung zwischen dem Radiometerdruck  $p' - p''$  und den Wärmeabgaben  $q'$  und  $q''$  pro  $\text{cm}^2$  pro Sekunde von den beiden Bandseiten besteht. Die Wärmeabgaben für alle drei Bänder wurden daher an den Drucken und Temperaturdifferenzen, für die man Messungen von  $p' - p''$  angestellt hatte, gemessen. Zu einem einfachen Ergebnis hat ein angestellter Vergleich nicht geführt, auf diese Sache soll daher nicht näher eingegangen werden. Es sei nur angeführt, daß die Wärmeabgabe von jedem Band angenähert durch die Formel

$$q = q_0 \frac{a + cp}{1 + cp} \cdot \frac{p}{1 + bp} (T_1 - T_0)$$

ausgedrückt werden kann. Für sehr kleine Werte von  $p$  ergibt diese Formel, daß  $\frac{q}{p(T_1 - T_0)} = q_0 a$  ist; dies ist das molekulare Wärmeleitvermögen, da  $a$  den Akkommodationskoeffizienten bezeichnet. Bei hohen Drucken soll bekanntlich die Wärmeabgabe von  $a$  unabhängig sein. Das stimmt auch mit den Messungen und findet seinen Ausdruck in der Formel in dem Faktor  $\frac{a + cp}{1 + cp}$ , der sich mit zunehmendem  $p$  1 nähert,

ganz gleich, welchen Wert  $a$  auch besitzt. Für große Werte für  $p$  ergibt die Formel

$$q = \frac{q_0}{b} (T_1 - T_0),$$

wobei die Größe  $\frac{q_0}{b}$  durch die Apparatdimensionen und das Wärmeleitvermögen der Gasart  $\alpha$  bestimmt ist. Die Messungen mit Wasserstoff ergaben  $\alpha = 0,000429$  kal/(Grad.cm.sec) was gut zu früheren Bestimmungen dieser Größe paßt.

#### Strahlungsradiometer

Um die Versuchsergebnisse leichter und sicherer behandeln zu können, wurden die bisher besprochenen Versuchsreihen in der Weise ausgeführt, daß man die Versuche jeder einzelnen Reihe bei einem konstanten Temperaturunterschied  $T_1 - T_0$  des Bandes und der Umgebung vornahm. Bei den gewöhnlichen Radiometermessungen hält man indessen nicht diese Größe, sondern die pro Sekunde zugeführte Wärmemenge konstant. Wenn das Band durch Strahlung erwärmt wird, ist im stationären Zustande die durch Strahlung pro Sekunde pro Quadratzentimeter zugeführte Wärmemenge  $S$  gleich der Summe  $S_0 + q$ , aus der durch Strahlung dem Bande entweichenden Wärmemenge  $S_0$  und der durch Leitung durch das Gas entweichenden Wärmemenge  $q$ , beide Größen pro Quadratzentimeter und pro Sekunde bezeichnet. Bei den Versuchen wurden  $S_0$  wie  $q$  gemessen; man kann also bei jedem Druck, bei dem gemessen wird, den Wert, den  $T_1 - T_0$  bei gegebener Größe von  $S_0 + q = S$  erhält, berechnen.

Beispielsweise sei angenommen,  $S$  besitze einen so kleinen Wert, daß man  $S_0$  proportional  $T_1 - T_0$  als genügende Näherung an das Strahlungsgesetz setzen kann. Die Messungen mit dem mittelsten Band ergeben dann, daß man  $S_0 = 5800 (T_1 - T_0)$  Erg/(sec · cm<sup>2</sup>) setzen kann.

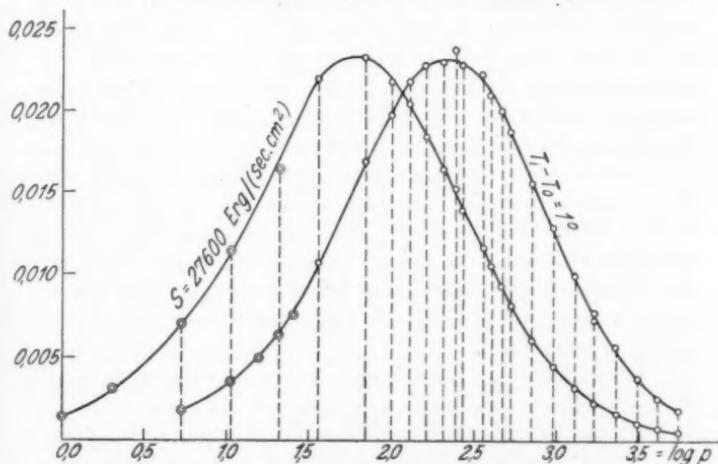
Im Vakuum, wo  $q = 0$  ist, erhält man also, wenn man beispielsweise  $S = S_0 = 100000$  setzt,  $T_1 - T_0 = 17,2^\circ$ . Aus den Messungen mit Helium ergibt sich z. B.  $q = 7680 (T_1 - T_0)$  bei  $p = 35,7$  Bar, so daß sich also  $S = (5800 + 7680 (T_1 - T_0))$  ergibt, woraus  $T_1 - T_0 = \frac{S}{13480}$ . Setzt man beispielsweise  $S = 100000$ , erhält man  $T_1 - T_0 = 7,4^\circ$ . Wie man sieht, setzt

auch ein recht kleiner Heliumdruck die Bandtemperatur von  $T_1 - T_0 = 17,2^\circ$  im Vakuum auf  $7,4^\circ$  herab. In der folgenden Tabelle ist  $T_1 - T_0$  in ähnlicher Weise bei einigen verschiedenen Heliumdrucken  $p_1$  berechnet; in der dritten Zeile ist der zu  $T_1 - T_0$  gehörige Radiometerdruck  $p' - p''$  angegeben.

Wärmezufuhr  $S_1 = 100000 \text{ Erg}/(\text{sec} \cdot \text{cm}^2)$  in Helium

| $p$         | 0    | 10,4   | 35,7   | 68,9   | 128,2  | 357    | 712    | 5521   |
|-------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $T_1 - T_0$ | 17,2 | 11,8   | 7,4    | 5,0    | 3,4    | 1,9    | 1,4    | 0,9    |
| $p' - p''$  | 0    | 0,0415 | 0,0796 | 0,0843 | 0,0742 | 0,0424 | 0,0219 | 0,0016 |

Aus dieser Tabelle ersieht man, welch bedeutenden Einfluß die Wärmeleitung des Gases auf die Bandtemperatur und



Radiometerdruck mit konstanter Temperaturdifferenz  $1^\circ$  und mit konstanter Wärmezufuhr  $S = 27600$

Fig. 6

damit auf den Radiometerdruck hat. Die Tabelle gibt nur einen kleinen Auszug aus den Messungen, dagegen sind die Meßergebnisse bei sämtlichen Drucken in Fig. 6 eingetragen. In dieser Figur ist  $\log p$  als Abszisse eingeführt, und als Ordinate der Radiometerdruck  $p' - p''$  in Bar angegeben. Die Kurve rechts gilt für den Temperaturunterschied  $T_1 - T_0 = 1^\circ$ ; sie ist aus den Beobachtungen durch Division der beobachteten

Radiometerdrucke mit dem beobachteten Temperaturunterschied berechnet, wobei  $T_1 - T_0$  etwa  $130^\circ$  war. Die beobachteten Werte sind also dieselben wie die in Fig. 4 eingetragenen, die eingezeichnete Kurve ist aber durch graphischen Ausgleich bestimmt und weicht so ein wenig von der Kurve in Fig. 4 ab, die den Verlauf der symmetrischen Funktion darstellt. Mittels Messung kann man sich leicht davon überzeugen, daß die graphisch ausgeglichenen Kurve nicht ganz symmetrisch ist.

Für jeden zur Kurve für  $T_1 - T_0 = 1^\circ$  gehörigen Beobachtungspunkt wurde ein Wert für  $p' - p''$  berechnet unter der Voraussetzung, daß die Wärmezufuhr  $S$  den konstanten Wert  $27\,600 \text{ Erg}/(\text{sec} \cdot \text{cm}^2)$  gehabt hat. Dieser Wert ist so gewählt, daß beide Kurven den gleichen Maximalwert für  $p' - p''$  und eine gemeinsame Ordinatenskala erhalten. Zusammengehörige Punkte sind durch die eingezeichneten, gestrichelten Ordinaten verbunden. Man sieht, daß die durch graphischen Ausgleich für  $S = 27\,600 \text{ Erg}/(\text{sec} \cdot \text{cm}^2)$  bestimmte Kurve auch einen recht symmetrischen Verlauf hat, daß aber die Symmetrie weniger ausgeprägt ist als in den Kurven  $T_1 - T_0 = 1^\circ$ . Während der Radiometerdruck für  $T_1 - T_0$  konstant sein Maximum bei  $p = \text{etwa } 200 \text{ Bar}$  hat, wird man bemerken, daß dieses Maximum bei  $p = \text{etwa } 60 \text{ Bar}$ , also bei einem weit niedrigeren Druck liegt, wenn man die Wärmezufuhr konstant hält.

Bei sämtlichen bisher besprochenen Messungen röhrt die Radiometerkraft ausschließlich daher, daß das Band an beiden Seiten verschiedenen Akkommmodationskoeffizienten besitzt, indem man davon ausgehen kann, daß beide Seiten gleiche Temperatur haben. Erstrebte man eine große Radiometerkraft, wird es indessen vorteilhaft sein, den Versuch so einzurichten, daß die schwarze Seite des Bandes auch eine höhere Temperatur als die blanke Seite erhält. Folgender Versuch wurde angestellt, um zu untersuchen, um wieviel die Radiometerkraft dabei erhöht werden kann.

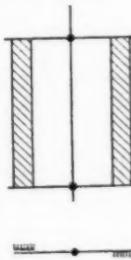
Eine Torsionswaage (Fig. 7) wurde hergestellt, die an einem Wolframfaden in einer zylindrischen Glaskugel aufgehängt wurde. An der Aufhängestange waren zwei Querstäbe befestigt, zwischen denen die beiden Platinbänder  $Pt$  ausgespannt

waren. Das eine Band war einfach, das andere doppelt; es bestand nämlich aus zwei übereinanderliegenden Bändern, die durch dünne Glasfäden in geringem Abstand voneinander getrennt gehalten wurden. Das eine dieser Bänder war auf beiden Seiten blank, das andere mit Platinschwarz auf der nach außen gekehrten Seite geschwärzt. Das einfache Band war auf der einen Seite geschwärzt und blank auf der anderen. Jede der Bandseiten ließ sich durch eine Glühlampe bestrahlen und erwärmen; der Ausschlag der Torsionswaage wurde mittels eines Mikroskops mit Okularmaßstab gemessen. Es ist klar, daß bei Bestrahlung des einfachen Bandes dessen beide Seiten tatsächlich die gleiche Temperatur annehmen, so daß die Radiometerkraft an diesem Band ausschließlich durch den Unterschied im Akkommodationskoeffizienten beider Bandseiten hervorgerufen wird. Bestraht man dagegen das doppelte Band, erhält die bestrahlte Seite eine höhere Temperatur als die Rückseite.

Die Länge der Bänder betrug etwa 4,5 cm, ihre Breite etwa 3 mm, ihre Dicke 0,0026 mm und der Abstand zwischen den äußeren Rändern der Bänder etwa 3,5 cm.

Eine Reihe von Messungen wurden ausgeführt, bei denen jede Bandseite einzeln von einer 10 Kerzen Kohlenfadenlampe in 30 cm Abstand von der Bandseite bestrahlt wurde. Die Messungen fanden bei einer Reihe verschiedener Gasdrucke  $p$  statt, deren Größe zwar nicht gemessen wurde, die aber angenähert eine Quotientenreihe bilden. Die gemessenen Ausschläge und damit die Radiometerkraft sind in den folgenden Figuren als Ordinate mit  $\log p$  als Abszisse eingetragen. Die Ordinaten und folglich auch die Radiometerkräfte in sämtlichen Kurven lassen sich direkt vergleichen. Am weitesten nach links ist in den Figuren die Radiometerkraft bei niedrigst möglichem Druck eingezeichnet. Auf der Abszissenachse ist dieser mit  $p = 0$  bezeichnet, obschon die Größe der Radiometerkraft anzeigt, daß bei diesen Messungen ein sehr merkbarer Luftrest im Apparat vorhanden war.

Der Apparat hatte übrigens nicht längere Zeit unter

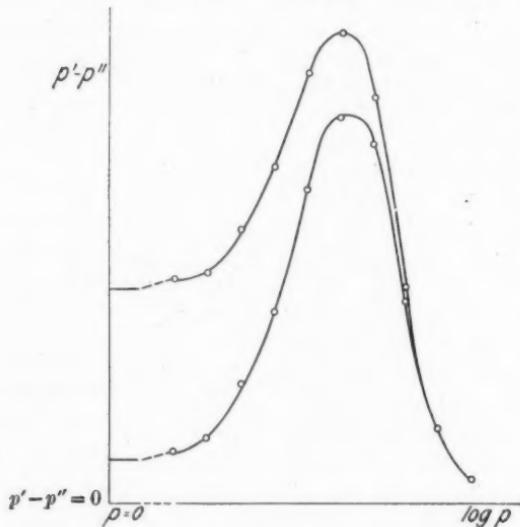


Torsionswaage

Fig. 7

Vakuum gestanden; es wurde auch keine flüssige Luft verwendet.

Aus Fig. 8, Messungen in Wasserstoff, ersieht man, daß die unterste, durch Bestrahlen der schwarzen Seite des einfachen Bandes entstandene Kurve beinahe symmetrisch ist und den gleichen Verlauf wie die Kurve Fig. 6 nimmt, die für Helium  $S = 27600 \text{ Erg} / (\text{sec} \cdot \text{cm}^2)$  gilt, bei welcher die numeri-

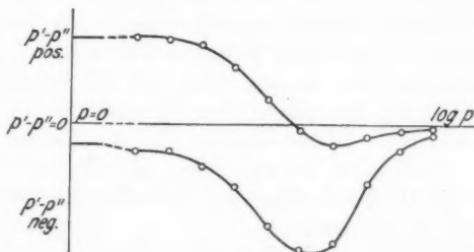


Radiometerkraft in Wasserstoff durch Bestrahlung der schwarzen Seite des doppelten Bandes gibt obere Kurve  
des einfachen Bandes gibt untere Kurve

Fig. 8

schen Werte für  $p$  und  $p' - p''$  angegeben sind. Das stand von vornherein zu erwarten. Aus der obersten Kurve, die durch Bestrahlen der schwarzen Seite des doppelten Bandes entstand, ersieht man, daß die Radiometerkraft bei niedrigen Drucken etwa viermal so groß ist wie bei Bestrahlung des einzelnen Bandes. Das liegt hauptsächlich daran, daß beide Teile des doppelten Bandes wegen der geringen Wärmeleitung zwischen den Bändern bei niedrigen Drucken einen

recht merkbaren Temperaturunterschied erhalten. Das gibt eine Wirkung, als ob die blanke Seite des doppelten Bandes einen Akkommodationskoeffizienten besitzt, der beinahe Null ist. Man kann auch sagen, daß die beiden Seiten des doppelten Bandes einen Temperaturunterschied besitzen, der auch eine Radiometerkraft hervorruft, die zu derjenigen, die von dem Unterschied der Akkommodationskoeffizienten an beiden Seiten des einfachen Bandes stammt, addiert wird. Hierzu kommt übrigens, daß zu erwarten ist, daß der Teil des doppelten Bandes, dessen eine Seite geschwärzt ist, eine etwas höhere Temperatur erhält als das einfache Band, da der Wärmeverlust durch Strahlung vom doppelten Band etwas kleiner ist



Radiometerkraft in Wasserstoff durch Bestrahlung der blanken Seite des doppelten Bandes gibt obere Kurve des einfachen Bandes gibt untere Kurve

Fig. 9

als vom einfachen. Aus den Figuren geht hervor, daß der Unterschied der Radiometerkraft  $p' - p''$  am doppelten wie am einfachen Band mit zunehmendem Druck  $p$  abnimmt. Das Verhältnis der Maximalwerte ist 1,23 und bei den größten Drucken  $p$  ist die Radiometerkraft am einfachen Band ebenso groß wie am doppelten. In dieser und in den folgenden Figuren bezeichnen die positiven Ordinaten, daß die Radiometerkraft in gleicher Richtung wie die Lichtstrahlen gehen.

Die unterste Kurve, Fig. 9, zeigt die Radiometerkraft, wenn die blanke Seite des einfachen Bandes beleuchtet wird. Die Radiometerkraft ist bei allen Drucken negativ, was daher kommt, daß kein merkbarer Temperaturunterschied zwischen

den Bandseiten vorhanden ist, und daß die Radiometerkraft nur durch einen Unterschied der Akkommodationskoeffizienten an beiden Bandseiten hervorgerufen wird. Die Radiometerkraft geht folglich in dieselbe Richtung, ganz gleich, ob man die blanke oder die schwarze Seite beleuchtet. Im ersten Falle wird der Temperaturunterschied des Bandes und der Umgebung und damit die Radiometerkraft bei jedem Druck etwa dreimal so klein wie im zweiten Falle.

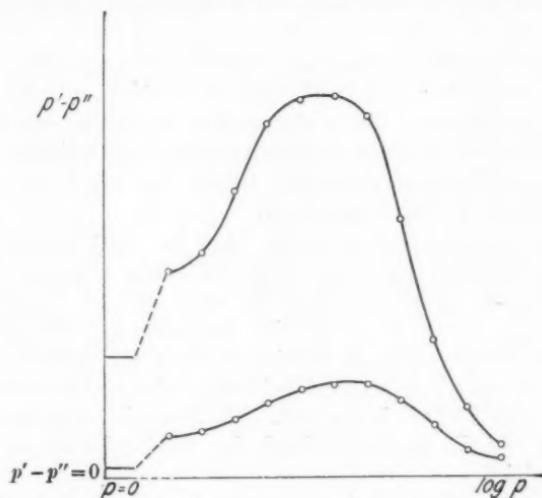
Die oberste Kurve, Fig. 9, zeigt die Radiometerkraft, wenn man die blanke Seite des doppelten Bandes beleuchtet. Bei niedrigen Drucken ist auch hier die Radiometerkraft etwa dreimal so klein, wie wenn die schwarze Seite beleuchtet wird. Mit zunehmendem Druck nimmt die Radiometerkraft ab und wird bei größeren Drucken negativ, obgleich die blanke Seite des Bandes bei jedem Druck natürlich eine höhere Temperatur als die schwarze Seite besitzt. Dies läßt sich zwanglos durch das gute Wärmeleitvermögen des Wasserstoffs bei höheren Drucken erklären. Dieses bewirkt, daß die Temperatur des schwarzen Bandes um so viel höher als die der Umgebung wird, daß die Radiometerkraft auf der schwarzen Seite größer wird als an der blanken.

Um die Radiometerkraft in atmosphärischer Luft mit der Radiometerkraft in Wasserstoff vergleichen zu können, wurden die in Figg. 10 und 11 wiedergegebenen Versuche angestellt. Aus Fig. 10 ersieht man, daß die Radiometerkraft am doppelten Band bei Bestrahlung der schwarzen Seite bei kleinen Drucken etwa fünfmal so groß ist wie bei der gleichen Bestrahlung des einfachen Bandes. Der Maximalwert der Radiometerkraft ist am doppelten Band etwa viermal so groß wie am einfachen; der Maximalwert am doppelten Band in atmosphärischer Luft ist etwa von der gleichen Größe wie der Maximalwert am einfachen Band in Wasserstoff. Was das doppelte Band betrifft, so erhöht sich die maximale Radiometerkraft nur um etwa 25 Proz. beim Übergang von atmosphärischer Luft zu Wasserstoff.

Vergleicht man die obersten Kurven der Figg. 9 und 11, sieht man, daß sie einen sehr verschiedenen Verlauf nehmen. In atmosphärischer Luft wird die Radiometerkraft für keinen Wert von  $p$  negativ, wenn man die blanke Seite des doppelten

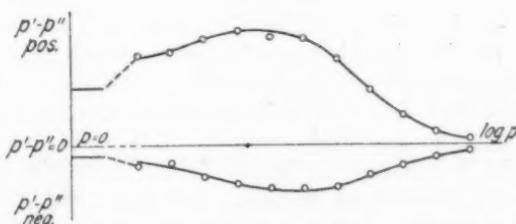
Bandes bestrahlt. Dies röhrt natürlich von dem schlechten Wärmeleitvermögen der atmosphärischen Luft her.

Um über den Einfluß der Bandbreite auf die Radiometerkraft einigen Aufschluß zu erhalten, wurden mit der in Fig. 7



Radiometerkraft in atm. Luft durch Bestrahlung der schwarzen Seite des doppelten Bandes gibt obere Kurve  
des einfachen Bandes gibt untere Kurve

Fig. 10



Radiometerkraft in atm. Luft durch Bestrahlung der blanken Seite des doppelten Bandes gibt obere Kurve  
des einfachen Bandes gibt untere Kurve

Fig. 11

abgebildeten Torsionswaage einige Vorversuche angestellt. Man änderte die Waage in der Weise, daß man das doppelte Band entfernte und durch ein einfaches ersetzte, das auf der einen Seite blank, auf der anderen geschwärzt war. Dieses neue Band war halb so breit wie das andere Band der Torsionswaage.

Die Versuche wurden mit Wasserstoff ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in üblicher Weise im oberen Teil der Fig. 12 angegeben. Der Anfangsdruck, rechts in der Figur angegeben, war 33,5 mm Quecksilberdruck, und zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen wurde der Druck auf etwa  $1/2,6$  seines Wertes herabgesetzt.

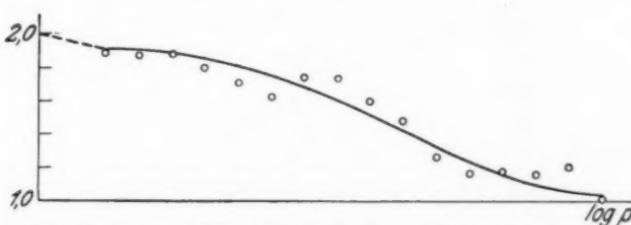
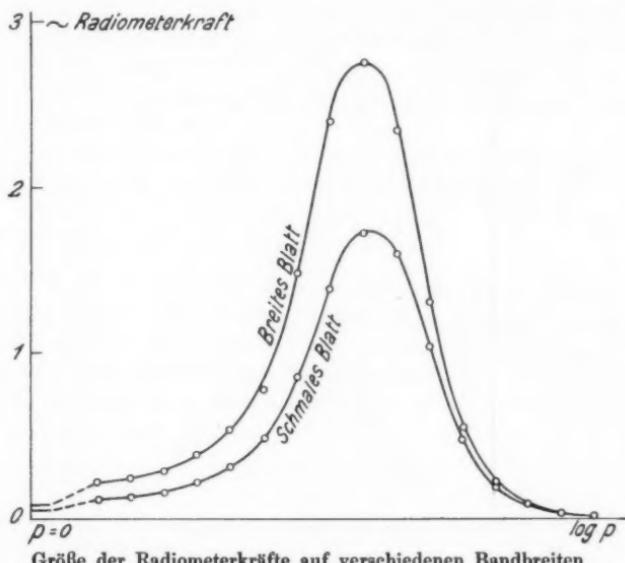
Aus der Figur geht hervor, daß die Wirkung auf das schmale und auf das breite Band bei hohen Drucken gleich groß ist. Die Radiometerkraft ist also von der Bandbreite unabhängig, die Wirkung ist eine Randwirkung. Mit abnehmendem Druck wird die Radiometerkraft am breiten Band größer als am schmalen, und bei sehr niedrigen Drucken konvergiert das Verhältnis gegen 2. Die Kraft ist eine Flächenwirkung, da die Radiometerkraft der Bandbreite direkt proportional ist.

Aus der Figur scheint hervorzugehen, daß der Maximalwert der Radiometerkraft bei Drucken eintritt, die für das schmale Band  $1,4$ — $1,6$  mal so hoch sind wie für das breite.

Im unteren Teile der Figur ist das Verhältnis der Radiometerkraft am breiten und am schmalen Band angegeben. Bei sehr hohen Drucken — in der Figur am weitesten nach rechts — ist dieses Verhältnis recht unsicher bestimmt, andere als die hier wiedergegebenen Messungen zeigen aber, daß das Verhältnis mit zunehmendem Druck gegen 1 konvergiert und daß das Verhältnis mit abnehmendem Druck im großen und ganzen wächst. In der Nähe der Drucke, bei denen die Radiometerkraft im Maximum ist, scheint das Verhältnis am stärksten zu wachsen. Der Figur nach scheint es eher  $1,6$  als  $\sqrt{2} = 1,41$  zu sein.

Eine eingehende Untersuchung über die Größe der Radiometerkraft wurde in der Nähe der Maximalwerte angestellt, indem der Druck  $p$  in kleinen Sprüngen verringert wurde.

Der Druck wurde jedesmal auf  $\frac{1}{1,19}$  seines Wertes herabgesetzt. Die Meßergebnisse sind in der Fig. 13 in ähnlicher Weise wie in Fig. 12 angegeben. Der Maximalwert der Radio-



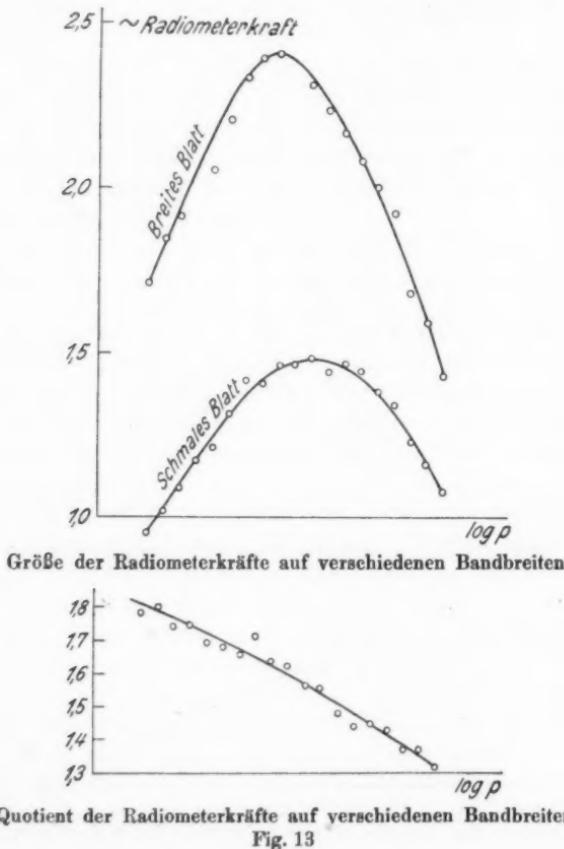
Quotient der Radiometerkräfte auf verschiedenen Randbreiten

Fig. 12

meterkraft ergibt sich aus der Figur als bei einem Druck  $p_m$  liegend, der für das schmale Band 1,55 mal so groß ist wie für das breite, und das Verhältnis der Maximalwerte der

Radiometerkräfte erweist sich als 1,62, was wiederum größer als  $\sqrt{2}$  ist.

Bei obigen Angaben ist die Radiometerkraft dem Ausschlag der Torsionswaage proportional gesetzt. Das trifft natür-



Quotient der Radiometerkräfte auf verschiedenen Bandbreiten  
Fig. 13

lich nur zu, wenn die Arme, auf die die Radiometerkräfte ihr Moment ausüben, gleich groß sind. Das ist bei der angewendeten Versuchsanordnung nicht ganz der Fall. Das Moment der beiden Bandareale war in bezug auf der Umdrehungssachse

für das breite Band 2,127 mal so groß wie für das schmale; dies muß also das Verhältnis sein, wogegen die Radiometerkräfte bei sehr niedrigen Drucken konvergieren. Das Moment der beiden Bandränder war für das breite Band 1,028 mal so groß wie für das schmale; das muß also das Verhältnis sein, wogegen die Radiometerkräfte bei sehr hohen Drucken konvergieren. Der mittlere Wert der beiden Verhältnisse ist 1,58, was mit dem experimentell festgestellten Verhältnis recht genau übereinstimmt.

Die Messungen mit der letztgenannten Torsionswaage sind jedoch nicht mit so großer Genauigkeit ausgeführt, daß man in besonderem Maße darauf bauen könnte. Diese Versuche können daher nur vorbereitender Art sein.

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat mir Hr. Assistent Rasmus E. H. Rasmussen vortrefflichen Beistand geleistet. Dafür sage ich Hrn. Rasmussen meinen besten Dank, wie ich auch der Direktion des Carlsbergfonds für die zugestandenen Bewilligungen danke, ohne die ich die Arbeit nicht hätte durchführen können.

Kopenhagen, Universität, Mai 1930.

(Eingegangen 21. Mai 1930)

---

**Zur Theorie gedämpfter elektrischer  
Schwingungen**

**Von A. Kneschke**

Sind  $n$  elektrische Stromkreise ( $L, R, C$ ), deren elektrische Koppelungen durch die Größen  $L_{\sigma\varrho}$  (magnetische Koppelung),  $R_{\sigma\varrho}$  (Widerstandskoppelung) und  $C_{\sigma\varrho}$  (kapazitive Koppelung) gekennzeichnet sind, vorgegeben, so gilt bekanntlich zur Bestimmung der Ladungen  $Q_{\varrho}$  ( $\varrho = 1, 2 \dots n$ ), wenn die Kreise durch die elektromotorischen Kräfte  $E_{\sigma} = E_{0\sigma} e^{i\omega_{\sigma} t}$  ( $\sigma = 1, 2 \dots n$ ) angeregt werden, das lineare Differentialgleichungssystem:

$$(I) \quad \left\{ \sum_{\varrho=1}^n \left\{ L_{\sigma\varrho} \frac{d^2 Q_{\varrho}}{dt^2} + R_{\sigma\varrho} \frac{d Q_{\varrho}}{dt} + \frac{1}{C_{\sigma\varrho}} Q_{\varrho} \right\} = E_{\sigma} = E_{0\sigma} e^{i\omega_{\sigma} t}; \quad \sigma = 1 \dots n \right.$$

wobei der Übergang von den Ladungen  $Q_{\varrho}$  zu den Strömen  $J_{\varrho}$  durch  $J_{\varrho} = \frac{d Q_{\varrho}}{dt}$  herbeigeführt wird.

Ist nun nach der Einschwingung des Systems aus der Ruhelage in den stationären Zustand, der durch die Erregungs Kräfte  $E_{0\sigma} e^{i\omega_{\sigma} t}$  bedingt ist, gefragt, so hat man (I) zu integrieren unter Voraussetzung der unstetigen Erregung:

$$E_{\sigma} = 0; \quad t < 0$$

$$E_{\sigma} = E_{0\sigma} e^{i\omega_{\sigma} t}; \quad t > 0.$$

Dieses Problem der Ausgleichsschwingungen hat in verschiedenster Weise seine Lösung gefunden. Die Anpassung der allgemeinen Lösung von (I) an den Ruhezustand durch Bestimmung der Integrationskonstanten (Cauchysches Problem) ist in den meisten Fällen sehr weitschweifig<sup>1)</sup>. Die Behand-

1) A. Kneschke, Ann. d. Phys. [5] 2. S. 566. 1929.

lung mit Hilfe des Heavisideschen Operatorenkalküls<sup>1)</sup> ist bequem; jedoch sind vom mathematischen Standpunkte dagegen Bedenken zu hegen, denen man durch die Behandlungsweise von Carson und B. v. d. Pol<sup>2)</sup> mittels Integralgleichungen entgehen kann. Am schönsten wird dieses Problem auf funktionentheoretischem Wege erledigt<sup>3)</sup>. Die endgültige Lösung, die als „Heavisidesche Formel“ bekannt ist, lautet<sup>4)</sup>

$$(II) Q_e(t) = \sum_{\sigma=1}^n E_{0\sigma} \left\{ \frac{D_{\sigma\sigma}(i\omega_\sigma)}{D(i\omega_\sigma)} e^{i\omega_\sigma t} + \sum_{\nu=1}^{2n} \frac{D_{\sigma\nu}(\lambda_\nu) e^{\lambda_\nu t}}{D'(\lambda_\nu)(\lambda_\nu - i\omega_\sigma)} \right\}$$

wobei  $D$  die Systemdeterminante,  $D_{\sigma\sigma}$  die zugehörigen Minoren und  $\lambda_\nu$  die Eigenfrequenzen bedeuten. Im ersten Term erkennen wir den stationären Schwingungszustand; der zweite Summand ist der Ausgleichsterm.

In den folgenden Untersuchungen soll nun ein formaler Standpunkt eingenommen werden: Mittels Dyaden (Tensoren zweiter Stufe) wird der Satz von der wechselseitigen Energie<sup>5)</sup> bewiesen und das Ausgleichsproblem formal gelöst, sowohl für endlich viele Freiheitsgrade als auch für die Telegraphengleichung. Wir werden dabei auf die physikalische Deutbarkeit der einzelnen Größen (Energien, Frequenzen, Ladungen) besonderen Wert legen.

1. Um das System (I) in eine Tensorgleichung umzuwandeln, soll ein Orthogonalsystem von Einheitsvektoren  $e$  nach der Vorschrift  $e_\sigma \cdot e_\varrho = \begin{cases} 0; \sigma \neq \varrho \\ 1; \sigma = \varrho \end{cases} \sigma, \varrho = 1 \dots n$  eingeführt werden. Betrachtet man die elektromotorischen Kräfte, Ladungen und Ströme als Maßzahlen der Vektoren

1) L. Cohen, Heaviside's Electrical Circuit Theory. New York 1928.

2) R. Carson, Elektric Circuit Theory and the Operational Calculus. New York 1926; v. d. Pol: Phil. Mag. June, 1153, 1929; Decemb. 861, 1929.

3) K. W. Wagner, Arch. f. Elektrot. 4. S. 159. 1916. W. Deutsch, Arch. f. Elektrot. 6. S. 225, 1918; A. Kneschke, Ann. d. Phys. [5] 2. S. 555, 1920.

4) A. Kneschke, a. a. O. S. 565. Formel 15.

5) O. Heaviside, Electrical Papers. 1. S. 520; 2. S. 202; K. W. Wagner, Elektr. Nachrichten-Techn. 2. S. 376.

$$\mathfrak{E} = \sum_{\sigma} E_{\sigma} \mathfrak{e}_{\sigma},$$

$$\mathfrak{Q} = \sum_{\sigma} Q_{\sigma} \mathfrak{e}_{\sigma},$$

$$\mathfrak{J} = \sum_{\sigma} J_{\sigma} \mathfrak{e}_{\sigma}; \quad \mathfrak{J} = \frac{d \mathfrak{Q}}{dt}$$

und die Größen  $L_{\sigma\varrho} = a_{\sigma\varrho}^{(2)}$ ;  $R_{\sigma\varrho} = a_{\sigma\varrho}^{(1)}$ ;  $\frac{1}{C_{\sigma\varrho}} = a_{\sigma\varrho}^{(0)}$  als Elemente der Dyaden

$$\Phi^{(2)} = \sum_{\sigma, \varrho} a_{\sigma\varrho}^{(2)} \mathfrak{e}_{\sigma} \mathfrak{e}_{\varrho} \text{ (magnetische Dyade),}$$

$$\Phi^{(1)} = \sum_{\sigma, \varrho} a_{\sigma\varrho}^{(1)} \mathfrak{e}_{\sigma} \mathfrak{e}_{\varrho} \text{ (Widerstandsdyade),}$$

$$\Phi^{(0)} = \sum_{\sigma, \varrho} a_{\sigma\varrho}^{(0)} \mathfrak{e}_{\sigma} \mathfrak{e}_{\varrho} \text{ (elektrische Dyade),}$$

so ergibt sich aus (I) die *eine* Gleichung<sup>1)</sup>:

$$(I) \quad \Phi^{(2)} \cdot \frac{d^2 \mathfrak{Q}}{dt^2} + \Phi^{(1)} \cdot \frac{d \mathfrak{Q}}{dt} + \Phi^{(0)} \cdot \mathfrak{Q} = \mathfrak{E}$$

oder wenn als Operator  $\Phi$  des gesamten Schwingungssystems

$$\Phi = \Phi^{(2)} \cdot \frac{d^2}{dt^2} + \Phi^{(1)} \cdot \frac{d}{dt} + \Phi^{(0)}$$

gesetzt wird:

$$(1a) \quad \Phi \cdot \mathfrak{Q} = \mathfrak{E}.$$

Aus (1) kann man sofort den Energiesatz herleiten. Multipliziert man diese Gleichung skalar mit dem Strom  $\mathfrak{J}$ , so folgt:

$$\mathfrak{J} \cdot \Phi^{(2)} \cdot \frac{d \mathfrak{J}}{dt} + \mathfrak{J} \cdot \Phi^{(1)} \cdot \mathfrak{J} + \mathfrak{J} \cdot \Phi^{(0)} \cdot \mathfrak{Q} = \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{J}$$

oder:

$$(2) \quad \frac{d}{dt} [T + U] + W = S.$$

wobei gesetzt ist:

$$(3) \quad \begin{cases} S = \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{J} & \text{(Leistung d. elektromot. Kräfte),} \\ W = \mathfrak{J} \cdot \Phi^{(1)} \cdot \mathfrak{J} & \text{(Joulescher Wärmeverlust),} \\ T = \frac{1}{2} \mathfrak{J} \cdot \Phi^{(2)} \cdot \mathfrak{J} & \text{(magnetische Energie),} \\ U = \frac{1}{2} \mathfrak{Q} \cdot \Phi^{(0)} \cdot \mathfrak{Q} & \text{(elektrische Energie),} \end{cases}$$

1) Die skalare Multiplikation wird durch einen Punkt angedeutet. Sämtliche Dyaden sind symmetrisch.

2. Beschränkt man sich auf die homogene Gleichung von (1):

$$\Phi^{(2)} \cdot \frac{d^2 \mathfrak{Q}}{dt^2} + \Phi^{(1)} \cdot \frac{d \mathfrak{Q}}{dt} + \Phi^{(0)} \cdot \mathfrak{Q} = 0,$$

so erhält man durch den vektoriellen Ansatz  $\mathfrak{Q} = e^{\lambda t} \mathfrak{q}$ :

$$(4) \quad \lambda^2 \Phi^{(2)} \cdot \mathfrak{q} + \lambda \Phi^{(1)} \cdot \mathfrak{q} + \Phi^{(0)} \cdot \mathfrak{q} = 0.$$

Die Determinante dieses Systems ist in  $\lambda$  vom  $2n^{\text{ten}}$  Grade. Nimmt man an, daß alle Wurzeln  $\lambda_v$ ;  $v = 1, 2 \dots 2n$  verschieden sind und negativen Realteil besitzen (stabiles Schwingungssystem), so gibt es zu jedem dieser Eigenwerte  $\lambda_v$  einen Eigenvektor  $\mathfrak{q}_v$ ;  $v = 1, 2 \dots 2n$ , so daß die Eigenladungen und Eigenströme in der Form geschrieben werden können:

$$(5) \quad \begin{cases} \mathfrak{Q}_v = e^{\lambda_v t} \mathfrak{q}_v \\ \mathfrak{I}_v = e^{\lambda_v t} \mathfrak{i}_v; \quad \mathfrak{i}_v = \lambda_v \mathfrak{q}_v. \end{cases}$$

Multipliziert man von den beiden Gleichungen

$$\lambda_v^2 \Phi^{(2)} \cdot \mathfrak{q}_v + \lambda_v \Phi^{(1)} \cdot \mathfrak{q}_v + \Phi^{(0)} \cdot \mathfrak{q}_v = 0.$$

$$\lambda_\mu^2 \Phi^{(2)} \cdot \mathfrak{q}_\mu + \lambda_\mu \Phi^{(1)} \cdot \mathfrak{q}_\mu + \Phi^{(0)} \cdot \mathfrak{q}_\mu = 0.$$

die erste skalar mit  $\lambda_\mu \mathfrak{q}_\mu$ , die zweite mit  $\lambda_v \mathfrak{q}_v$ , so findet man durch Subtraktion beider:

$$\lambda_v \lambda_\mu \mathfrak{q}_v \cdot \Phi^{(2)} \cdot \mathfrak{q}_\mu = \mathfrak{q}_v \cdot \Phi^{(0)} \cdot \mathfrak{q}_\mu$$

oder:

$$(6) \quad \begin{cases} \mathfrak{i}_v \cdot \Phi^{(2)} \cdot \mathfrak{i}_\mu = \mathfrak{q}_v \cdot \Phi^{(0)} \cdot \mathfrak{q}_\mu \\ T_{v\mu} = U_{v\mu}; \quad v \neq \mu. \end{cases}$$

Das ist aber der Satz von der Gleichheit der wechselseitigen magnetischen und elektrischen Energien.

3. Sei fernerhin für die Kapazitäten die Anfangsladung  $\mathfrak{Q}_0$  und der Anfangstrom  $\mathfrak{I}_0$  gegeben, so ist es möglich, die allgemeine Lösung von (4) nach den Eigenvektoren  $\mathfrak{q}_v$  bzw.  $\mathfrak{i}_v$  zu entwickeln.

$$\mathfrak{Q} = \sum_v A_v \mathfrak{Q}_v; \quad \mathfrak{Q}_0 = \mathfrak{Q}_{t=0} = \sum_v A_v \mathfrak{q}_v,$$

$$\mathfrak{I} = \sum_v A_v \mathfrak{I}_v; \quad \mathfrak{I}_0 = \mathfrak{I}_{t=0} = \sum_v A_v \mathfrak{i}_v.$$

Bildet man jetzt die wechselseitigen Energien dieses Anfangszustandes in eine der Eigenschwingungen, also

$$T_{0\mu} = \sum_{\nu} A_{\nu} \mathbf{i}_{\nu} \cdot \Phi^{(2)} \cdot \mathbf{i}_{\mu} = \sum_{\nu} A_{\nu} T_{\nu\mu},$$

$$U_{0\mu} = \sum_{\nu} A_{\nu} \mathbf{q}_{\nu} \cdot \Phi^{(0)} \cdot \mathbf{q}_{\mu} = \sum_{\nu} A_{\nu} U_{\nu\mu},$$

so folgt durch Subtraktion:

$$T_{0\mu} - U_{0\mu} = \sum_{\nu} A_{\nu} (T_{\nu\mu} - U_{\nu\mu})$$

$$= \begin{cases} 0; \nu \neq \mu \\ A_{\mu} (T_{\mu\mu} - U_{\mu\mu}) = 2A_{\mu} (T_{\mu} - U_{\mu}); \nu = \mu, \end{cases}$$

woraus sich die Entwicklungskoeffizienten  $A_{\mu}$  bestimmen zu:<sup>1)</sup>

$$(7) \quad A_{\mu} = \frac{T_{0\mu} - U_{0\mu}}{2(T_{\mu} - U_{\mu})},$$

so daß man für die an den Anfangszustand angepaßte Lösung von (4) schreiben kann:

$$(8) \quad \begin{cases} \tilde{\mathfrak{Q}} = \sum_{\nu} \frac{T_{0\nu} - U_{0\nu}}{2(T_{\nu} - U_{\nu})} \mathfrak{Q}_{\nu}, \\ \tilde{\mathfrak{I}} = \sum_{\nu} \frac{T_{0\nu} - U_{0\nu}}{2(T_{\nu} - U_{\nu})} \mathfrak{I}_{\nu}, \end{cases}$$

4. Um nun das Heavisidesche Theorem zu beweisen, kann man folgendermaßen vorgehen. Den durch die elektromotorischen Kräfte bedingten stationären Zustand schreibt man in der Form:

$$\tilde{\mathfrak{Q}} = \sum_{\sigma=1}^n e^{i \omega_{\sigma} t} \tilde{\mathfrak{q}}_{\sigma}; \quad \tilde{\mathfrak{Q}}_0 = \sum_{\sigma} \tilde{\mathfrak{q}}_{\sigma}$$

$$\tilde{\mathfrak{I}} = \sum_{\sigma=1}^n e^{i \omega_{\sigma} t} \tilde{\mathfrak{i}}_{\sigma}; \quad \tilde{\mathfrak{I}}_0 = \sum_{\sigma} \tilde{\mathfrak{i}}_{\sigma}$$

Bildet man hieraus die wechselseitigen Energien

$$\left. \begin{aligned} T_{0\mu} &= \sum_{\sigma} \tilde{\mathfrak{i}}_{\sigma} \cdot \Phi^{(2)} \cdot \mathbf{i}_{\mu} = \sum_{\sigma=1}^n T_{\sigma\mu} \\ U_{0\mu} &= \sum_{\sigma} \tilde{\mathfrak{q}}_{\sigma} \cdot \Phi^{(0)} \cdot \mathbf{q}_{\mu} = \sum_{\sigma=1}^n U_{\sigma\mu} \end{aligned} \right\} \mu = 1 \dots 2n;$$

1) K. W. Wagner, a. a. O.

so findet man für die Entwicklungskoeffizienten

$$A_\mu = \frac{\sum_{\sigma=1}^n (T_{\sigma\mu} - U_{\sigma\mu})}{2(T_\mu - U_\mu)},$$

so daß die Heavisideformel die Gestalt annimmt:

$$(9) \quad \mathfrak{Q} = \sum_{\sigma=1}^n e^{i\omega_\sigma t} \tilde{q}_\sigma - \sum_{\nu=1}^{2n} \sum_{\sigma=1}^n \frac{(T_{\sigma\nu} - U_{\sigma\nu})}{2(T_\nu - U_\nu)} q_\nu e^{i\omega_\nu t}$$

Der Vorteil von (9) gegenüber (II) besteht darin, daß alle darin vorkommenden Größen physikalisch deutbar sind<sup>1)</sup>.

5. Wir gehen aus von den Kirchhoffschen Kabelgleichungen

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\partial P}{\partial x} &= R J + L \frac{\partial J}{\partial t} \\ -\frac{\partial J}{\partial x} &= C \frac{\partial P}{\partial t} \end{aligned} \right\} 0 \leq x \leq l$$

aus denen wir durch die Substitutionen

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{C} \frac{\partial Q}{\partial x} \\ J &= -\frac{\partial Q}{\partial t} \end{aligned}$$

eine Differentialgleichung für die Aufladung  $Q(x, t)$

$$(10) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{C} \frac{\partial Q}{\partial x} \right) - R \frac{\partial Q}{\partial t} - L \frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} = 0$$

erhalten. Am Anfang werde dem Kabel eine elektromotorische Kraft  $E = P(0, t) = E_0 e^{i\omega t}$  eingeprägt, während am Ende die Ohmsche Randbedingung  $P(l, t) = r J(l, t)$  ( $r$  Ohmscher Widerstand) gelten soll. Dann kann man alle Ergebnisse, die bei Systemen von endlich vielen Freiheitsgraden gefunden wurden, auch für diesen allgemeineren Fall herleiten. — Der Energie-

1) Daß (9) in (II) übergeführt werden kann, erkennt man sehr leicht, wenn man die Größen  $q_\nu = \sum_{\sigma, \varrho} B_{\sigma(\nu)} D_{\sigma\varrho} (\lambda_\nu) \epsilon_\varrho$  und  $\tilde{q}_\sigma = \frac{E_{0\sigma}}{D(i\omega_\sigma)} \cdot \sum_\varrho D_{\sigma\varrho} (i\omega_\sigma) \epsilon_\varrho$  in (9) einsetzt und die  $q_\nu$  durch die Konstanten  $B_{\sigma(\nu)}$  geeignet normiert.

satz ergibt sich sofort durch Multiplikation von (10) mit  $J(x, t)$  und Integration über das Kabel:

$$\int_0^l \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{C} \frac{\partial Q}{\partial x} \right) J dx + \int_0^l R J^2 dx + \frac{d}{dt} \frac{1}{2} \int_0^l L J^2 dx = 0$$

und daraus durch partielle Integration des ersten Summanden unter Berücksichtigung der Randbedingungen:

$$(11) \quad \frac{d}{dt} \{ T + U \} + W + N = S,$$

wobei gesetzt ist:

$$T = \frac{1}{2} \int_0^l L J^2 dx \quad (\text{magnetische Energie}),$$

$$U = \frac{1}{2} \int_0^l \frac{1}{C} \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)^2 dx = \frac{1}{2} \int_0^l C P^2 dx \quad (\text{elektrische Energie}),$$

$$W = \int_0^l R J^2 dx \quad (\text{Joulescher Wärmeverlust}),$$

$$N = P(l, t) J(l, t) \quad (\text{Nutzleistung}),$$

$$S = E(t) J(0, t) \quad (\text{eingeprägte Leistung}).$$

6. Das zugehörige homogene Problem ( $E = 0$ ) lautet, wenn wir die Zeitabhängigkeit durch den Ansatz  $Q(x, t) = q(x) e^{\lambda t}$  beseitigen:

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{C} \frac{dq}{dx} \right) - R \lambda q - L \lambda^2 q = 0 \\ \frac{dq}{dx} \Big|_0 = 0; \quad \frac{dq}{dx} + \lambda r C q \Big|_l = 0. \end{array} \right.$$

Bezeichnet man mit  $\lambda_\nu$  die Eigenwerte und mit  $q_\nu(x)$ ;  $i_\nu(x) = -\lambda_\nu q_\nu(x)$ ;  $p_\nu(x) = \frac{1}{C} \frac{dq_\nu(x)}{dx}$  die Eigenfunktionen von (12), und multipliziert man die erste der beiden Gleichungen

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{C} \frac{dq_\nu}{dx} \right) - R \lambda_\nu q_\nu - L \lambda_\nu^2 q_\mu = 0 \\ \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{C} \frac{dq_\mu}{dx} \right) - R \lambda_\mu q_\mu - L \lambda_\mu^2 q_\mu = 0 \end{array} \right\} \mu \neq \nu;$$

mit  $\lambda_\mu q_\mu$ , die zweite mit  $\lambda_\nu q_\nu$ , so findet man durch Integration und Subtraktion beider:

$$\int_0^l \left\{ \lambda_\mu q_\mu \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{C} \frac{dq_\nu}{dx} \right) - \lambda_\nu q_\nu \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{C} \frac{dq_\mu}{dx} \right) \right\} dx \\ = (\lambda_\nu - \lambda_\mu) \int_0^l L i_\mu i_\nu dx.$$

Durch partielle Integration des ersten Ausdrucks mit Rücksicht auf die Randbedingungen erkennt man die Gleichheit der wechselseitigen Energien.

$$(13) \quad \left\{ \int_0^l C p_\nu(x) p_\mu(x) dx = \int_0^l L i_\nu(x) i_\mu(x) dx \right. \\ \left. U_{\nu\mu} = T_{\nu\mu}; \quad \nu \neq \mu. \right.$$

7. Die Anpassung der allgemeinen Lösung von (12) an einen zur Zeit  $t = 0$  vorgegebenen Strom- und Spannungszustand  $J_0(x)$  und  $P_0(x)$  wird herbeigeführt durch die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten  $A_\nu$  in den Ausdrücken

$$J = \sum_\nu A_\nu i_\nu(x) e^{\lambda_\nu t}; \quad J_0 = \sum_\nu A_\nu i_\nu(x),$$

$$P = \sum_\nu A_\nu p_\nu(x) e^{\lambda_\nu t}; \quad P_0 = \sum_\nu A_\nu p_\nu(x).$$

Bildet man die Differenz der wechselseitigen Energien

$$T_{0\mu} = \int_0^l L \sum_\nu A_\nu i_\nu \cdot i_\mu dx = \sum_\nu A_\nu T_{\nu\mu},$$

$$U_{0\mu} = \int_0^l C \sum_\nu A_\nu p_\nu \cdot p_\mu dx = \sum_\nu A_\nu U_{\nu\mu},$$

so findet man nach denselben Rechnungen wie in Abschnitt 3:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} J(x, t) = \sum_\nu \frac{T_{0\nu} - U_{0\nu}}{2(T_\nu - U_\nu)} i_\nu(x) e^{\lambda_\nu t}, \\ P(x, t) = \sum_\nu \frac{T_{0\nu} - U_{0\nu}}{2(T_\nu - U_\nu)} p_\nu(x) e^{\lambda_\nu t}. \end{array} \right.$$

8. Den stationären Schwingungszustand, der durch die eingeprägte Spannung  $E = E_0 e^{i\omega t}$  bedingt ist, kann man vorgeben als:

$$\tilde{Q}(x, t) = e^{i\omega t} \tilde{q}(x),$$

$$\tilde{J}(x, t) = e^{i\omega t} \tilde{i}(x),$$

$$\tilde{P}(x, t) = e^{i\omega t} \tilde{p}(x).$$

Setzt man in Gleichung (14) die wechselseitigen Energien

$$T_{0v} = \int_0^L L \tilde{i} i_v dx; \quad U_{0v} = \int_0^L C \tilde{p} p_v dx$$

ein, so erhält man die Heavisidesche Formel, die die Einschwingung des Kabels aus der Ruhelage in den gegebenen stationären Zustand beschreibt.

Zur Zeit München, im Januar 1930.

(Eingegangen 27. Mai 1930)

**Zur Methodik der kinetischen Gastheorie**

**Von George Jaffé**

**Inhaltsangabe:** Die Einleitung gibt Auskunft über Ziel und Gedankengang der Untersuchung. — § 1. *Die Analogie mit der Strahlungstheorie.* Die Boltzmannsche Fundamentalgleichung wird in eine Form gebracht, in der sie mit der Bewegungsgleichung der Strahlung in der Theorie des anisotropen Strahlungsfeldes übereinstimmt. Dabei gewinnt der Begriff der mittleren freien Weglänge für beliebige Wechselwirkungsgesetze Bedeutung. — § 2. *Darstellung von  $f$  durch Kugelfunktionen.* Die Verteilungsfunktion wird nach allgemeinen Kugelfunktionen entwickelt. Die physikalische Bedeutung der Entwicklungskoeffizienten. Die Integrodifferentialgleichungen für die einzelnen Ordnungen. Ihr Zusammenhang mit der sogenannten Transportgleichung. Elimination der geordneten Geschwindigkeit aus der Darstellung von  $f$ . Die Bestimmungsgleichungen für die drei ersten Ordnungen in expliziter Form. Nochmals die Transportgleichungen. — § 3. *Lösungsverfahren für „ $\lambda$  klein“.* Entwicklung nach Potenzen einer Größe  $\lambda_0$ , die der mittleren freien Weglänge proportional ist. Zusammenhang mit dem Hilbertschen und dem Enskogschen Verfahren. Die linearen Integralgleichungen für die drei ersten Ordnungen in erster und zweiter Näherung. Ihre Auflösung im Anschluß an Enskog. Gang der Rechnung bei weiterer Annäherung. — § 4. *Lösungsverfahren für „ $\lambda$  groß“.* Die Entwicklung nach reziproken Potenzen von  $\lambda_0$  führt zu einem neuen Lösungsverfahren für die Fundamentalgleichung. Behandlung stationärer Fälle bei Abwesenheit eines äußeren Kraftfeldes. Formale Lösung durch sukzessive Quadraturen. Aufstellung der Randbedingungen in allgemeinster (phänomenologischer) Form. Ihre Berücksichtigung führt zu einer linearen Integralgleichung in jeder Ordnung. Ausdehnung des Verfahrens auf zeitlich veränderliche Vorgänge in einem äußeren Kraftfeld.

Überblickt man das gesamte Gebiet der kinetischen Theorie idealer Gase, so wird man feststellen, daß es in zwei fast vollständig getrennte Teile zerfällt: die Theorie der Vorgänge bei normalen und mäßig erniedrigten Drucken einerseits und die

Theorie äußerst verdünnter Gase andererseits.<sup>1)</sup> Die theoretische Behandlung pflegt für die beiden Teilgebiete ebenso verschieden zu sein, wie die empirischen Erscheinungen selbst verschieden sind. Wir erläutern das zunächst an zwei einfachen Beispielen.

Befindet sich eine Gasmasse in zwei Gefäßen, die auf verschiedener Temperatur gehalten werden und die durch ein Rohr miteinander in Verbindung stehen, so hängt die Gleichgewichtsbedingung sehr wesentlich vom Durchmesser dieses Rohres ab. Ist er groß gegen die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, so wird überall der gleiche Druck herrschen; besteht dagegen das umgekehrte Verhältnis, so verhalten sich die Drucke in den beiden Gefäßen wie die Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen.<sup>2)</sup> Betrachtet man andererseits die stationäre Strömung durch ein enges Rohr, etwa von kreisförmigem Querschnitt, so gelten im einen Grenzfalle — wenn der Durchmesser groß gegen die mittlere freie Weglänge ist — die Gesetze der „inneren Reibungsströmung“ und im entgegengesetzten Grenzfalle die davon vollständig verschiedenen Gesetze der „Molekularströmung“.<sup>3)</sup>

In beiden Teilgebieten der kinetischen Gastheorie sind in den zwei letzten Dezennien sehr erhebliche Fortschritte erzielt worden, aber bisher sind noch nicht — soweit dem Verfasser bekannt — die beiden Gruppen von Erscheinungen aus einer gemeinsamen Grundlage entwickelt worden<sup>4)</sup>, obwohl natürlich

1) Wir rechnen die Untersuchungen, die im Anschluß an Maxwell's grundlegende Arbeit „On Stresses in Rarefied Gases arising from Inequalities of Temperature“ den Spannungstensor in höherer Näherung zu bestimmen suchen, aus methodischen Gründen zur ersten Gruppe.

2) O. Reynolds, Phil. Trans. Lond. **170**. S. 727. 1879; Proc. Roy. Soc. **28**. S. 304. 1879. Ausführliche Besprechung von O. E. Meyer, Beibl. S. 455. 1882. M. Knudsen, Ann. d. Phys. **31**. S. 205. 633. 1910.

3) Die Bezeichnungen „innere Reibungsströmung“ und „Molekularströmung“ röhren von M. Knudsen her, Ann. d. Phys. **28**. S. 75. 1909.

4) Eine Ausnahme macht nur die schon zitierte große Abhandlung von Reynolds „On certain Dimensional Properties of Matter in the Gaseous State“, die dem Verfasser erst nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung im Original bekannt geworden ist. Reynolds behandelt im wesentlichen die von ihm auf theoretischer Grundlage wiederentdeckte Thermodiffusion und die Druckwirkungen, die von Temperaturungleichheiten herrühren; die Gesetze dieser Erscheinungen werden in einheitlichen Formeln dargestellt, die niedrigste und höhere Drucke um-

die theoretischen Grundvorstellungen — eben diejenigen der kinetischen Gastheorie — stets dieselben sind. Betrachtet man etwa die beiden obigen Beispiele unter dem Gesichtspunkte der empirischen Kontinuität, so ist es einleuchtend, daß die ausgesprochenen Gesetze nur einfache Grenzfälle allgemeinerer Gesetze sein müssen, die für beliebige Werte des Verhältnisses von Röhrendurchmesser zu mittlerer freier Weglänge gelten.

Es schien dem Verfasser lohnend, zu untersuchen, ob die theoretische Brücke zwischen den beiden Erscheinungsgebieten hergestellt werden kann. Er ließ sich dabei von einer weitgehenden Analogie leiten, die zwischen der Gastheorie und der rein phänomenologischen Theorie des anisotropen Strahlungsfeldes besteht. Betrachtet man nämlich in der Gastheorie nicht, wie es gewöhnlich geschieht, die Vorgänge an einer bestimmten Raumstelle, sondern verfolgt man einen bestimmten „Schwarm“ von Molekülen (die also sämtlich nahe benachbarte Geschwindigkeitsvektoren haben), so sind die Gesetze, nach denen sich die Zahl der Moleküle in diesem Schwarm (seine „Intensität“<sup>4</sup>) bei ihrem Fortschreiten durch die Gasmasse ändert, völlig analog den Gesetzen, nach denen sich die Strahlungsintensität eines elementaren Strahlenbündels im Strahlungsfelde ändert. In der Tat erleiden sowohl der Molekülschwarm, wie das Strahlenbündel einerseits Verluste, die an jeder Stelle proportional ihrer Intensität und dem durchlaufenen Wegelement sind, andererseits erfahren sie einen Gewinn, der in komplizierter Weise von den Intensitäten der Schwärme bzw. Bündel abhängt, die in allen Richtungen die betreffende Raumstelle durchlaufen.

Die hier angedeutete Analogie ist schon wiederholt bemerkt worden, allerdings jeweils nur für ein bestimmtes Teilgebiet der Gastheorie. Smoluchowski<sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen,

---

fassen. Trotzdem kann Reynolds Behandlung nicht als Lösung des von uns gestellten Problems angesehen werden, weil der Übergang zwischen den beiden Gebieten nicht molekular-kinetisch abgeleitet, sondern durch Ansatz willkürlicher Funktionen hergestellt wird. Im übrigen ist die Reynoldsche Abhandlung — bei aller ihrer historischen Bedeutung — methodisch nicht einwandfrei und führt auch zu numerisch nicht richtigen Ergebnissen. [Man vgl. dazu J. E. Jones, Phil. Trans. (A) 223, S. 1. 1923.

1) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 33, S. 1559. 1910.

daß die Verhältnisse bei fortschreitender Verdünnung des Gases wieder sehr einfach werden, wenn die mittlere Weglänge groß gegen die linearen Abmessungen des Gefäßes geworden ist. „Denn in diesem Falle ist der Einfluß der gegenseitigen Zusammenstöße der Moleküle im Vergleich mit den Stößen gegen die Gefäßwände vollständig zu vernachlässigen, und es wird sich ein einfaches Verteilungsgesetz einstellen, indem der Zustand des Gases der Strahlung in einem geschlossenen Gefäß analog wird“. Auf Grund dieser Vorstellung leitet dann Smoluchowski das Gesetz der Molekularströmung durch ein Rohr von beliebigem Querschnitt in einwandfreierer Form ab, als es Knudsen<sup>1)</sup> zuvor getan hatte. Für den entgegengesetzten Grenzfall (mittlere freie Weglänge klein gegen die linearen Abmessungen) hat Sommerfeld<sup>2)</sup> die Begriffsbildungen der Strahlungstheorie herangezogen. Er denkt sich die mittlere freie Weglänge gegeben und führt ihr Reziprokes als „Absorptionskoeffizienten“ ein; die Formeln für den Transport von Wärme oder Moment werden dann auf Grund der gegenseitigen „Zustrahlung“ der Volumelemente berechnet, allerdings in einer Weise, die, wie Sommerfeld selbst betont, nicht ganz streng ist, weil die Anisotropie der Geschwindigkeitsverteilung nicht ausreichend berücksichtigt ist.

Der innere Grund nun für die Zulässigkeit dieser Analogie liegt darin, daß sich die Boltzmannsche Integrodifferentialgleichung, die wir als Fundament der hier betrachteten Gastheorie ansehen, bei Abwesenheit äußerer Kräfte für beliebige Werte der Parameter so umformen läßt, daß sie mit der vom Verfasser<sup>3)</sup> aufgestellten Grundgleichung der Theorie des anisotropen Strahlungsfeldes formal identisch wird. Wir werden unsere Betrachtungen mit dieser Umformung beginnen (§ 1). Damit tritt zugleich der Begriff der mittleren freien Weglänge, der sonst nur bei einem aus elastischen Kugeln bestehenden Gasmödell Bedeutung hat, für beliebig angenommene Wechsel-

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **28**, S. 75. 1909.

2) Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. A. Sommerfeld, Probleme der freien Weglänge, S. 147 ff. Leipzig und Berlin 1914.

3) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **68**, S. 583. 1922; **70**, S. 457. 1923; Phys. Ztschr. **23**, S. 500. 1922. Auf die beiden ersten Arbeiten wird im folgenden mit I, II und folgender Seitenzahl verwiesen.

wirkungskräfte wieder in seine Rechte ein, indem in der Fundamentalgleichung ein Parameter  $\lambda_c$  auftritt, dessen Reziproker die gleiche Rolle spielt, wie der Absorptionskoeffizient in der Strahlungstheorie. Die beiden zu Beginn erwähnten Grenzfälle charakterisieren sich dann in übertragener Weise als die Fälle „starker“ bzw. „schwacher Absorption“, wobei natürlich noch — wie in der Strahlungstheorie — genau zu erklären ist, wann der eine oder andere Grenzfall vorliegt. Ferner bieten sich von selbst — und darin liegt der Wert der Analogie — die Lösungsmethoden, die in der Strahlungstheorie für starke bzw. schwache Absorption entwickelt wurden, für ihre Übertragung in die Gastheorie dar.

Für den Fall starker Absorption erweist sich, wie in der Strahlungstheorie, die Entwicklung der unbekannten Funktion nach allgemeinen Kugelfunktionen als wirksam (§ 2). Das ist in der Tat einleuchtend, wenn man den Zustand als eine Störung des Gleichgewichtszustands auffast. Im isothermen Gleichgewicht ist die Strahlung isotrop; analog gilt dann für Gase das isotrope Maxwellsche Verteilungsgesetz. Treten aber durch Druck- oder Temperaturunterschiede Abweichungen vom Normalzustand auf, so wird man mit um so weniger Gliedern der Kugelfunktionsreihe auskommen, je geringer die Abweichung von der Isotropie ist. So liefern die Glieder erster Ordnung in der Strahlungstheorie den Strahlungsstrom; entsprechend ergeben sie hier den Wärmestrom<sup>1)</sup>, während die Glieder zweiter Ordnung den Spannungstensor darstellen.

In diesem Zusammenhange sei es gestattet, eine Bemerkung allgemeineren Inhalts einzuflechten. Die Entwicklung nach Kugelfunktionen wird sich immer dann empfehlen, wenn die gesuchte Funktion an jeder Stelle des Raumes noch Funktion der Richtung ist; und zwar liegt der Vorteil dieser Entwicklung darin, daß die  $(2m+1)$  linear unabhängigen Kugelfunktionen  $m$ -ter Ordnung einen Tensor [ $m$ -ter Stufe, aber spezieller Art<sup>2)</sup>]

1) Dabei ist angenommen, daß die geordnete Bewegung des Gases eliminiert ist; sonst liefern die Glieder erster Ordnung die Gesamtströmung.

2) Die  $(2m+1)$  linear unabhängigen Kugelflächenfunktionen  $m$ -ter Ordnung  $p_m^\mu$  bilden insofern einen Tensor, als sie sich bei Drehungen des Koordinatensystems linear in sich transformieren. Das

bilden, so daß durch die Entwicklung nach Kugelfunktionen die Größen verschiedenen geometrischen, und daher auch physikalischen Charakters getrennt werden, was z. B. in unserem Falle bei der von Boltzmann, Maxwell u. a. benutzten Entwicklung nach Geschwindigkeitskomponenten nicht der Fall ist.

Der Vorteil der angegebenen Entwicklung zeigt sich nicht nur darin, daß die Entwicklungskoeffizienten eine einfache physikalische Bedeutung erhalten, sondern weiterhin darin, daß die Gleichungen, die man für die einzelnen Glieder verschiedener Ordnung erhält, im engsten Zusammenhang mit den Gleichungen für den Transport der betreffenden Größen stehen. Dadurch wird, wie es uns scheint, auf daß Verhältnis zwischen der Methode, die von der Boltzmannschen Integrodifferentialgleichung ausgeht, und derjenigen Methode, die nur von der Maxwell-schen Transportgleichung Gebrauch macht, ein neues Licht geworfen.

Im übrigen sind die erhaltenen Gleichungen noch immer zu kompliziert, um direkt aufgelöst zu werden. Zu diesem Zwecke müssen sie zuerst linearisiert werden, was auf die natürliche Weise geschieht, indem man die Lösungen für die einzelnen Koeffizienten der Kugelfunktionsreihe nach Potenzen des obenerwähnten Parameters  $\lambda_e$  (oder einer ihm proportionalen Größe  $\lambda_0$ ) entwickelt (§ 3). Setzt man diese Entwicklung von vornherein, d. h. ohne vorherige Zerlegung nach Kugelfunktionen, an, so zeigt sich, daß dieses auf den Hilbertschen Lösungs-

---

folgt daraus, daß die körperlichen Kugelfunktionen  $r^m p_m^m$  homogen vom  $m$ -ten Grade sind, sich also wie Komponenten von Tensoren  $m$ -ter Stufe, oder doch wie lineare Aggregate von solchen Komponenten, transformieren, und daß es nur  $(2m+1)$  linear unabhängige Kugelfunktionen gibt. Sie bilden insofern spezielle Tensoren, als sie eben nur  $(2m+1)$  unabhängige Komponenten haben, während der allgemeinste Tensor  $m$ -ter Stufe im  $R_s$  doch  $3^m$  Komponenten hat. Das Absolutglied einer Entwicklung nach Kugelfunktionen ist ein Skalar, die drei Glieder erster Ordnung bilden einen Vektor, die fünf Glieder zweiter Ordnung einen „Deviator“ in der Bezeichnungsweise von Schouten, d. h. einen Tensor zweiter Stufe, der nicht nur symmetrisch ist, sondern bei dem auch noch die Summe der Diagonalelemente verschwindet, u. s. f. Wir gehen an dieser Stelle nicht näher auf diese allgemeinen Betrachtungen ein. Man vgl. dazu die invariante Schreibweise der Kugelfunktionen bei M. Lagally, Vektorrechnung S. 171ff.

ansatz<sup>1)</sup> hinausläuft. Es liegt nicht im Plan der vorliegenden Untersuchung, zu neuen numerischen Resultaten zu gelangen; daher wird die Rechnung nur so weit geführt, bis die allgemeinen Zusammenhänge geklärt sind, und bis diejenigen speziellen Integralgleichungen gewonnen sind, aus denen Enskog<sup>2)</sup> die Wärmeleitfähigkeit und die Konstante der inneren Reibung numerisch berechnet hat.

Noch zwangloser ergibt sich die Lösung für den anderen Grenzfall („großer“ mittlerer freier Weglänge), indem man sie als Reihe ansetzt, die nach Potenzen von  $\lambda_0^{-1}$  fortschreitet, genau wie in der Strahlungstheorie für schwache Absorption nach Potenzen des Absorptionskoeffizienten entwickelt wird (§ 4). Die Boltzmannsche Fundamentalgleichung wird dann wieder durch sukzessive Approximation lösbar; die einzelnen Näherungen bestimmen sich durch Quadraturen, wobei allerdings die Berücksichtigung der Reflexions- und Streueigenschaften der Wand noch die Auflösung je einer linearen Integralgleichung nötig macht. Dieses Lösungsverfahren stellt nach der Auffassung des Verfassers das wesentlichste neue Ergebnis der vorliegenden Untersuchung dar. Die erste Näherung sieht von den Zusammenstößen zwischen den Molekülen ganz ab und stimmt mit der Methode überein, nach der Smoluchowski die Molekularströmung behandelt hat, während die folgenden Näherungen dem mit steigendem Druck zunehmenden Einfluß der Molekülzusammenstöße gerecht werden.

Beide Entwicklungen zusammen, diejenige nach Kugelfunktionen und diejenige nach Potenzen von  $\lambda_0^{-1}$ , gestatten — wenigstens im Prinzip — einen Überblick über die Erscheinungen bei beliebigen Parameterwerten, und da sie Lösungen derselben Integrodifferentialgleichung sind, stellen sie jedenfalls den Zusammenhang zwischen den Gebieten mäßiger und höchster Verdünnung her.

---

1) D. Hilbert, Math. Ann. 72, S. 562. 1912. Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen, S. 267. Leipzig und Berlin 1912.

2) D. Enskog, Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen. I. Inaug.-Diss. Uppsala 1917. Arkiv för Mat. Astron. och Fys. 16. Nr. 16. 1922.

## § 1. Die Analogie mit der Strahlungstheorie

Die Grundlage unserer sämtlichen Betrachtungen bildet die Boltzmannsche Fundamentalformel für ein einheitliches Gas. Die Voraussetzungen, unter denen sie gilt, sind hinlänglich bekannt; sie laufen im wesentlichen darauf hinaus, daß die Wirkungssphären nur einen kleinen Teil des insgesamt verfügbaren Raumes einnehmen, daß die Stoßdauer klein gegen die freien Flugzeiten sein soll, und daß der Zustand als molar und molekular ungeordnet angesehen werden kann<sup>1)</sup>. Bezuglich der Wechselwirkungskräfte zwischen zwei Molekülen, die wir uns als kleine Körperchen von sphärischer Symmetrie denken, nehmen wir mit Boltzmann an, daß sie nur dann merklich sind, wenn der Abstand der beiden Moleküle kleiner als eine gewisse Länge  $\sigma$  geworden ist; sie sollen ferner in die Richtung der Verbindungsleitung der beiden Moleküle fallen und nur von ihrem Abstand abhängen. Diese Voraussetzungen schließen bekanntlich den elastischen Stoß als Grenzfall ein.

Wir legen vorläufig ein ruhendes Koordinatensystem  $x$ ,  $y$ ,  $z$  zugrunde und beziehen die Geschwindigkeiten auf einen Geschwindigkeitsraum  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . Bedeutet  $dV = dx dy dz$  eine Zelle im Lagerraum,  $d\omega = d\xi d\eta d\zeta$  eine Zelle im Geschwindigkeitsraum und sei  $n$  die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter, so bezeichne

$$(1) \quad dn = f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) dV d\omega$$

die Zahl der Moleküle, die sich zur Zeit  $t$  in  $dV$  und deren Geschwindigkeitspunkt sich gleichzeitig in  $d\omega$  befindet. Die Komponenten der resultierenden äußeren Kraft, die auf das Molekül von der Masse  $m$  wirkt, werden mit  $mX$ ,  $mY$ ,  $mZ$  bezeichnet, und alle Größen, die sich auf ein zweites Molekül  $m_1$  ( $m_1 = m$ ) beziehen, erhalten den Index 1.

Führen wir nun die Abkürzungen

$$(2) \quad D(f) = \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta}$$

1) Für die Einzelheiten verweisen wir auf die Darstellung in Boltzmanns Vorlesungen, der wir uns auch in der Bezeichnung nach Möglichkeit anschließen. (L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I. Teil. § 15 ff.).

und

$$(3) \quad J(f f_1) = \int_0^\infty \int_0^{\sigma} \int_0^{2\pi} (f' f_1' - f f_1) g b d\omega_1 d b d\epsilon$$

ein, so schreibt sich die Boltzmannsche Integrodifferentialgleichung in der Form

$$(4) \quad D(f) = J(f f_1).$$

In dem Integral (3) beziehen sich die ungestrichenen Größen auf die Variablen vor dem Stoß und die gestrichenen Größen auf die Variablen nach dem Stoß, d. h.  $f'$  ist eine Abkürzung für  $f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)$  usw. Unter  $g$  ist der absolute Betrag der Relativgeschwindigkeit des Moleküls  $m$  gegen das Molekül  $m_1$  (vor dem Stoße) verstanden, und  $b$  und  $\epsilon$  sind zwei Parameter, die zusammen mit den Werten von  $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$  den Stoß vollständig festlegen. Denkt man sich nämlich eine Ebene durch  $m_1$  senkrecht zu  $g$  gelegt, so sind  $b$  und  $\epsilon$  Polarkoordinaten (mit  $m_1$  als Pol) desjenigen Punktes, in dem  $m$  diese Ebene durchstoßen würde, wenn keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen vorhanden wäre. Die Integration nach  $d\omega_1$  ist in (3) über den ganzen Geschwindigkeitsraum zu erstrecken.

Wir gehen nun dazu über, die Gleichung (4) umzuformen, und müssen dafür den Ausdruck  $J(f f_1)$  in zwei Integrale zerlegen. Das ist nicht zulässig, solange wir in (3) den Wert  $\infty$  als obere Grenze für die Integration nach  $b$  stehen lassen. Nach unseren Voraussetzungen über die Natur der Wechselwirkungskräfte dürfen wir aber als obere Grenze den Wert  $\sigma$  setzen und also schreiben

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} J(f f_1) = J_1 - J_2; \quad J_1 = \int_0^\sigma \int_0^{\sigma} \int_0^{2\pi} f' f_1' g b d\omega_1 d b d\epsilon, \\ J_2 = \int_0^\sigma \int_0^{\sigma} \int_0^{2\pi} f f_1 g b d\omega_1 d b d\epsilon. \end{array} \right.$$

In der Tat ergibt sich aus der Ableitung bei Boltzmann, daß die rechte Seite von (3) ursprünglich in dieser Weise aus zwei getrennten Integralen aufgebaut war, daß aber die Grenze nach der Vereinigung der beiden Integrale zulässigerweise ins Unendliche gerückt wurde, damit die Unsicherheit, die in dem Begriff des Wirkungsradius liegt, auf diese Weise behoben

wird. Das gleiche kann man im Anschluß an Enskog<sup>1)</sup> auch durch folgenden Kunstgriff erreichen: man führe den Winkel  $\Theta$ , den die Asymptoten der relativen Bahn vor und nach dem Stoß miteinander bilden, an Stelle von  $b$  als Bestimmungsstück für den Stoß ein. Der Winkel  $\Theta$  ist Funktion von  $b$  und  $g$ ; denkt man sich diese Funktion nach  $b$  aufgelöst, und bezeichnet  $s$  eine „konstante Länge von der Größenordnung des Abstandes, innerhalb dessen die Wirkungen der Molekularkräfte erheblich werden“<sup>2)</sup>, so kann man setzen

$$(6) \quad \frac{b}{s} d \left( \frac{b}{s} \right) d s = G(\Theta, g) \sin \Theta d \Theta d s. \quad 3)$$

Die Funktion  $G(\Theta, g)$ , die dimensionslos ist (wie man aus der letzten Gleichung erkennt), läßt sich so angeben, daß die Grenzen für  $\Theta$  und  $s$

$$0 \leq \Theta \leq \pi, \quad 0 \leq s \leq 2\pi$$

werden. Die Bedeutung von  $G(\Theta, g)$  ergibt sich daraus, daß das Integral

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} d\sigma d\omega d\omega_1 f f_1 g \int_0^\sigma \int_0^{2\pi} b \, d\theta \, d\epsilon \\ = d\sigma d\omega d\omega_1 f f_1 g s^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} G(\Theta, g) \sin \Theta \, d\Theta \, d\epsilon \end{array} \right.$$

1) D. Enskog, Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen. Dissertation Uppsala 1917. Auf diese wichtige Arbeit verweisen wir im folgenden mit dem Hinweis Dissertation und folgender Seitenzahl. Für das Obige vgl. man S. 141 ff.

2) D. Enskog, Diss. S. 36.

3) Stoßen sich die Moleküle wie vollkommen elastische Kugeln ab, so ist  $G(\Theta, g) = \frac{1}{2}$  zu setzen (Enskog, Diss. S. 148). Ist die abstoßende Kraft von der Form  $\psi(r) = K/r^{n+1}$ , so setze man

$$\frac{b}{s} = \alpha \left( \frac{2K}{mg^2} \right)^{\frac{2}{n}};$$

dann ist  $\Theta$  nur Funktion von  $\alpha$  (Boltzmann, Vorles. vgl. S. 156—157). Definiert man demgemäß (Enskog, Diss. S. 153)

$$\alpha d\alpha = G_1(\Theta) d\Theta$$

so ergibt der Vergleich mit (6)

$$G(\Theta, g) = \left( \frac{2K}{mg^2} \right)^{\frac{2}{n}} \frac{G_1(\Theta)}{\sin \Theta}.$$

die Zahl der Zusammenstöße darstellt, die zwischen den hervorgehobenen  $dn$  Molekülen (1) in der Zeiteinheit mit Molekülen von der Geschwindigkeit  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1$  („in der Zelle  $d\omega_1$ “) bei beliebigen Werten der sonstigen Stoßparameter erfolgen.

Wir schreiben also jetzt das Integral  $J_2$  (Formel (5)) in der Form

$$(8) \quad J_2 = s^2 \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f f_1 g G(\Theta, g) \sin \Theta d\omega_1 d\Theta d\epsilon$$

und formen es weiter um, indem wir alle Geschwindigkeiten durch den Wert  $c = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$  dividieren, der ja für die Integration in (8) konstant zu halten ist. Wir setzen also

$$(9) \quad \xi_1 = cq_x, \eta_1 = cq_y, \zeta_1 = cq_z, c_1 = cq, g = c\gamma$$

und

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_1}{dV} = f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) d\omega_1 = c^3 f(cq_x, cq_y, cq_z) dq_x dq_y dq_z \\ = n \varphi(c, q_x, q_y, q_z) dq_x dq_y dq_z. \end{array} \right.$$

Aus der letzten Formel geht hervor, daß die so definierte Funktion  $\varphi$  dimensionslos ist. Nunmehr führen wir statt  $q_x, q_y, q_z$  Polarkoordinaten  $q, \lambda, \mu$  mit der Richtung von  $c$  als Polarachse ein ( $\lambda$  ist also der Winkel zwischen  $c$  und  $c_1$  und  $\mu$  ein Azimut). Durch diese Substitutionen wird

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} J_2 = cf n s^2 \int_0^{\infty} dq \int_0^{\pi} d\lambda \int_0^{2\pi} d\mu \int_0^{\pi} d\Theta \int_0^{2\pi} d\epsilon \varphi(c, q, \lambda, \mu) \\ \cdot \gamma G(\Theta, c\gamma) q^2 \sin \lambda \sin(\Theta). \end{array} \right.$$

Dividiert man die Gleichung

$$c^2 + c_1^2 - 2cc_1 \cos \lambda = g^2$$

durch  $c^2$ , so erhält man die Beziehung

$$1 + q^2 - 2q \cos \lambda = \gamma^2$$

und kann nun vermöge

$$(12) \quad q \sin \lambda d\lambda = \gamma d\gamma \quad \text{und} \quad \lambda = \arccos \frac{1 + q^2 - \gamma^2}{2q}$$

in (11) die Integration nach  $\lambda$  durch eine Integration nach  $\gamma$  ersetzen. Dabei ist aber die Integration nach  $q$  in zwei

Intervalle zu teilen; denn für  $q < 1$  werden die Grenzen von  $\gamma$   $\gamma_0 = 1 - q$  und  $\gamma_n = 1 + q$ , während für  $q > 1$  die Grenzen  $\gamma_0 = q - 1$  und  $\gamma_n = 1 + q$  zu setzen sind.

Wir erhalten so schließlich

$$(13) \quad J_2 = c f n s^2 z_e$$

wo

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} z_e = \int_0^1 dq \int_{1-q}^{1+q} d\gamma \int_0^{2\pi} d\mu \int_0^{\pi} d\Theta \int_0^{2\pi} d\epsilon \varphi(c, q, \lambda, \mu) G(\Theta, c\gamma) \gamma q^2 \sin \Theta \\ + \int_1^\infty dq \int_0^{1+q} d\gamma \int_0^{2\pi} d\mu \int_0^{\pi} d\Theta \int_0^{2\pi} d\epsilon \varphi(c, q, \lambda, \mu) G(\Theta, cq) \gamma q^2 \sin \Theta \end{array} \right. ^1$$

wegen der Dimensionslosigkeit aller Größen eine reine Zahl ist, die — außer von den Molekularkonstanten — nur von der Geschwindigkeit  $c$  abhängt.

Nun stellt der Quotient

$$(15) \quad \nu_e = \frac{J_2}{f}$$

nach der Herleitung der Stoßformel (3) den Bruchteil der Moleküle aus einem Schwarm von der Geschwindigkeit  $\xi, \eta, \zeta$  dar, der in der Zeiteinheit zum Stoß gelangt, oder anders ausgedrückt: ein Molekül mit konstant gehaltener Geschwindigkeit  $c$  würde in der Zeiteinheit im Mittel  $\nu_e$  Stoße erfahren.<sup>2)</sup> Wir haben soeben gezeigt, daß diese Zahl unabhängig von der Richtung des Molekülschwarms ist und nur von seiner Geschwindigkeit  $c$  abhängt; man kann also jeder Stelle im Gase eine „mittlere freie Weglänge für Moleküle von der Geschwindigkeit  $c$ “ zuordnen, indem man setzt

$$(16) \quad \lambda_e = \frac{c}{\nu_e},$$

und damit ist dieser Begriff auf Gasmmodelle mit beliebigen Molekularkräften und auf beliebige räumlich und zeitlich ver-

1)  $\lambda$  ist hier natürlich gemäß der zweiten Gleichung (12) durch  $q$  und  $\gamma$  zu ersetzen. Die Integration nach  $\epsilon$  läßt sich unmittelbar ausführen, diejenige nach  $\mu$  nur dann, wenn  $f$  (und daher auch  $q$ ) isotrop ist.

2) Man vgl. hierzu und zum folgenden die analogen Betrachtungen von L. Boltzmann für ein Gas, das aus elastischen Kugeln besteht Vorlesungen I. S. 65 ff., 70 ff.

änderliche Zustände übertragen<sup>1)</sup> — sofern nur die Fundamentalformel zulässig und die Wirkungssphäre endlich ist.

Setzen wir noch

$$(17) \quad \lambda_0 = \frac{1}{n s^2}$$

und demgemäß

$$(18) \quad \lambda_e = \frac{1}{n s^2 z_e} = \frac{\lambda_0}{z_e},$$

so nimmt unser Integral  $J_2$  die Form an:

$$(19) \quad J_2 = \frac{c f}{k_e}.$$

Das erste Integral (5) schreiben wir folgendermaßen

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} J_1 = s^2 c \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int f' f_1' \gamma G(\Theta, c \gamma) \sin \Theta d\omega_1 d\Theta d\epsilon \\ = \frac{1}{c^2} \epsilon_e (\xi, \eta, \vartheta) \end{array} \right.$$

und erinnern daran, daß  $d\omega dt J_1$  den Gewinn darstellt, den die  $dn$  hervorgehobenen Moleküle von der Geschwindigkeit  $\xi, \eta, \zeta$  während der Zeit  $dt$  durch Stöße erfahren ( $J_1/f$  ist analog (15) der Gewinn pro Molekül).  $J_1$  hängt nicht nur von dem Betrag der Geschwindigkeit  $c$ , sondern auch von ihrer Richtung ab.

Um nun die Analogie mit der Strahlungstheorie hervorgetreten zu lassen, wollen wir die Änderungen betrachten, die ein Molekülschwarm bei seinem Fortschreiten erfährt. Wenn die Geschwindigkeitspunkte der hervorgehobenen Moleküle in der Zelle  $d\omega$  liegen, so ist das nur ein anderer Ausdruck dafür, daß die Geschwindigkeitsvektoren einem infinitesimalen Öffnungskegel  $d\Omega$  angehören. Sei  $s$  die Achse dieses Kegels, so erhalten wir die Beziehung für die Änderung von  $f$  längs  $s$ , wenn wir in der Fundamentalgleichung (4) die Richtung der Verschiebung  $ds$  (mit den Komponenten  $dx, dy, dz$ ) mit der Richtung der Geschwindigkeit (deren Komponenten  $\xi, \eta, \zeta$  sind), zusammenfallen lassen. Man hat also zu setzen

$$(21) \quad \xi = c \frac{dx}{ds}, \quad \eta = c \frac{dy}{ds}, \quad \zeta = c \frac{dz}{ds}.$$

1) Denn über die Funktion  $f$  sind keinerlei einschränkende Annahmen gemacht worden.

Führt man das in (2) ein, setzt man weiter die äußeren Kräfte gleich Null<sup>1)</sup> und berücksichtigt (19) und (20), so wird aus der Fundamentalgleichung (4)

$$(22) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + c \frac{\partial f}{\partial s} = \frac{\varepsilon_c}{c^3} - \frac{c f}{\lambda_c}.$$

Definieren wir nun endlich noch eine Größe

$$(23) \quad K_c = c^3 f,$$

und multiplizieren Gleichung (22) mit  $c^3$ , so nimmt sie die endgültige Form

$$(24) \quad \frac{1}{c} \frac{\partial K_c}{\partial t} + \frac{\partial K_c}{\partial s} = \varepsilon_c - \frac{K_c}{\lambda_c}$$

an; hier sind  $K_c$  und  $\varepsilon_c$ , genau wie  $f$  selbst, noch Funktionen von  $\xi, \eta, \zeta$ ; da wir uns aber die betrachtete Richtung festgehalten denken, haben wir nur noch die Abhängigkeit von  $c$  zum Ausdruck gebracht.

Damit haben wir nun die Fundamentalgleichung (bei Abwesenheit äußerer Kräfte) in einer Form erhalten, die mit der „Bewegungsgleichung“ der Strahlung im anisotropen Strahlungsfeld völlig übereinstimmt; diese lautet nämlich<sup>2)</sup>

$$(25) \quad \frac{1}{q_\nu} \frac{\partial \mathfrak{R}_\nu}{\partial t} + \frac{\partial \mathfrak{R}_\nu}{\partial s} = \varepsilon_\nu - \alpha_\nu \mathfrak{R}_\nu,$$

wenn  $\mathfrak{R}_\nu$  die Strahlungsintensität,  $\varepsilon_\nu$  das Emissionsvermögen,  $q_\nu$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und  $\alpha_\nu$  den Absorptionskoeffizienten bedeuten; das Glied, das die Wärmeerzeugung auf Kosten anderer Energieformen darstellt, ist gleich Null gesetzt.

Der Vergleich der beiden Gleichungen (24) und (25) präzisiert die Analogie, von der schon in der Einleitung die Rede war. Die in Gleichung (23) erklärte Größe  $K_c$  entspricht genau der Strahlungsintensität  $\mathfrak{R}_\nu$ , denn

$$(26) \quad d n_c = K_c \cos \vartheta d \Omega d \vartheta d \varphi d t$$

1) Verschwindet das Kraftfeld nicht, so entspricht das einem inhomogenen Medium in der Strahlungstheorie; dieser Fall wird in § 4 behandelt.

2) a. a. O. I. S. 590, Formel 10; über den Index  $\nu$  bei  $q_\nu$  vgl. man II. S. 458, Anm. 1 und S. 471.

gibt die Zahl der Teilchen vom Bereich  $c$  bis  $c + dc$  an, die im Öffnungswinkel  $d\Omega$  in der Zeit  $dt$  das Flächenelement  $do$  unter dem Winkel  $\vartheta$  durchsetzen. Die reziproke mittlere freie Weglänge entspricht dem Absorptionskoeffizienten und die durch (20) definierte Funktion  $\epsilon_c$  dem Emissionsvermögen; es ist ja auch  $J_1$ , wie wir gesehen haben, ein Maß für die Zahl der Teilchen, die durch Stoßprozesse in den betrachteten Geschwindigkeitsbereich gelangen, oder die — in einer Ausdrucksweise von Clausius — von dem betreffenden Volumelement mit der vorgeschriebenen Geschwindigkeit in der vorgeschriebenen Richtung „ausgesandt“ werden.

Die Analogie geht insofern noch weiter, als  $\epsilon_c$  sowohl, wie  $\epsilon_\nu$  durch einen Integrationsprozeß aus der Strahlungsintensität gewonnen werden. Für  $\epsilon_c$  geht das aus der Darstellung (20) hervor, während für  $\epsilon_\nu$  aus (25) und der Kontinuitätsgleichung der Strahlung die Relation

$$(27) \quad \epsilon_\nu = \frac{a_\nu}{4\pi} \int \mathfrak{R}_\nu d\Omega$$

resultiert.<sup>1)</sup> Setzt man diese letzte Relation in (25) ein, so erhält man eine Integrodifferentialgleichung für die eine Unbekannte  $\mathfrak{R}_\nu$ :

$$(28) \quad \frac{1}{q_\nu} \frac{\partial \mathfrak{R}_\nu}{\partial t} + \frac{\partial \mathfrak{R}_\nu}{\partial s} + \alpha_\nu \mathfrak{R}_\nu = \frac{a_\nu}{4\pi} \int \mathfrak{R}_\nu d\Omega;$$

diese Gleichung stellt das Analogon der Boltzmannschen Fundamentalgleichung für die Strahlungstheorie dar.

Trotz dieser formalen Ähnlichkeit besteht ein tiefgehender Unterschied darin, daß die Boltzmannsche Gleichung nicht linear in der Unbekannten ist, und damit hängt es dann zusammen, daß  $\lambda_c$  nicht als vorgegebene Materialkonstante angesehen werden kann, wie  $\alpha_\nu$  in der Strahlungstheorie, sondern erst durch einen Integrationsprozeß aus der Unbekannten herleitbar ist [Formeln (18) und (14)]. Man könnte natürlich  $\lambda_c$  als empirisch zu bestimmende Konstante (bzw. Funktion von  $c$ ) ansehen; auf diese Weise ließe sich auf die Gleichung (24) eine „phänomenologische Gastheorie“ aufbauen, wenn noch passende Annahmen über die Emissionsfunktion  $\epsilon_c$  gemacht

1) II. S. 459, Formel (101), in der wieder  $\mathfrak{E}_\nu = 0$  gesetzt ist.

werden, genau wie ja auch in der von uns herangezogenen Strahlungstheorie von der molekularen Deutung des Absorptions- und Emissionsprozesses abgesehen wird. Ein solches Verfahren würde die Präzisierung der von Sommerfeld<sup>1)</sup> angewandten Methode bedeuten; es hätte den Vorteil, daß es von speziellen molekularen Vorstellungen weitgehend unabhängig wäre, könnte aber natürlich keine Auskunft über molekulare Größen geben, worin man von jeher den Hauptvorzug der kinetischen Gastheorie gesehen hat.

Um zu der Gleichung (24) zu gelangen, mußten wir die rechte Seite der Fundamentalgleichung nach (5) zerlegen. Für die weiteren Rechnungen wird das nicht erforderlich sein; wir können dann also auch für die Integration nach  $b$  die obere Grenze  $\infty$  stehen lassen. Dagegen empfiehlt es sich, den Parameter  $\lambda_0$ , dem die oben definierte mittlere freie Weglänge  $\lambda_c$  proportional ist, hervorzuheben. Setzen wir zu diesem Zweck

$$(29) \quad b = s \cdot \beta,$$

wo  $s$  dieselbe Länge ist, die schon in (6) eingeführt wurde, so läßt sich (3) in der Form schreiben:

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} J(f f_1) = \frac{1}{\lambda_0} \int \int \int_0^{\infty} \frac{1}{n} (f' f_1' - f f_1) g \beta d\omega_1 d\beta d\epsilon \\ = \frac{1}{\lambda_0} J' (f f_1). \end{array} \right.$$

Die weitere Behandlung richtet sich nun, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, danach, ob die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ , d. h. also der Mittelwert von  $\lambda_c$ , klein oder groß ist im Verhältnis zu den linearen Abmessungen des Gefäßes und zu denjenigen Strecken, über welche die meßbaren Eigenschaften des Gases — Druck, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit — sich merklich ändern.<sup>2)</sup> Bevor wir jedoch

1) Man vgl. oben S. 198.

2) Daß diese Verhältnisse maßgebend sind, ergibt sich aus der Analogie mit der Strahlungstheorie, aber auch aus der Analyse bei H. A. Lorentz, Abhandlungen über theoretische Physik I. Leipzig und Berlin 1907. IV. S. 85 ff.

die beiden gekennzeichneten Fälle trennen, werden wir aus der Entwicklung von  $f$  nach Kugelfunktionen Beziehungen ableiten, die allgemein gelten.

### § 2. Darstellung von $f$ durch Kugelfunktionen

Da wir im folgenden wiederholt mit Entwicklungen nach allgemeinen Kugelfunktionen zu rechnen haben, wollen wir eine abkürzende Schreibweise einführen. Wir wählen die bisher benutzte  $x$ -Achse zur Polarachse und bezeichnen die Punkte auf der Einheitskugel durch die beiden Winkel  $\vartheta$  (Poldistanz) und  $\varphi$  (Azimut). Sei dann  $F(\vartheta, \varphi)$  eine beliebige Funktion von  $\vartheta$  und  $\varphi$ , die wir als entwickelbar voraussetzen, so schreiben wir anstatt der üblichen Darstellung<sup>1)</sup>:

$$(31) \quad F(\vartheta, \varphi) = \sum_0^{\infty} \sum_0^{\infty} P_m^{(\mu)} \sin^{\mu} \vartheta (A_m^{(\mu)} \cos \mu \varphi + B_m^{(\mu)} \sin \mu \varphi)$$

die einfachere Form,

$$(32) \quad F(\vartheta, \varphi) = \sum_0^{\infty} \sum_0^{2m} C_m^{\mu} \Pi_m^{\mu},$$

indem wir die modifizierten Kugelfunktionen  $\Pi_m^{\mu}$  folgendermaßen definieren: für  $\mu = 0$

$$(33) \quad \Pi_m^0 = P_m^{(0)} (\cos \vartheta);$$

für  $\mu \neq 0$  sind ungerade und gerade Werte von  $\mu$  zu unterscheiden, nämlich:

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu = 2v - 1; \quad \Pi_m^{\mu} = P_m^{(v)} (\cos \vartheta) \sin^v \vartheta \cos v \varphi \\ \mu = 2v; \quad \Pi_m^{\mu} = P_m^{(v)} (\cos \vartheta) \sin^v \vartheta \sin v \varphi \end{array} \right\} v = 1, 2, \dots, m.$$

Läuft  $\mu$  von 0 bis  $2m$ , und demnach  $v$  von 1 bis  $m$ , so ergeben (33) und (34) zusammen gerade die  $(2m + 1)$  linear unabhängigen Kugelfunktionen  $m$ -ter Ordnung.

1) Man vergleiche für die folgenden Rechnungen E. Heine, Handbuch der Kugelfunktionen. 2. Aufl. Bd. I. Berlin 1878. Die Bezeichnungen sind jedoch gewählt wie bei Riemann-Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, Bd. I. Braunschweig 1910. Abschn. 13.

Nach unseren Festsetzungen wird bei der Integration über die Einheitskugel  $E$ , wenn

$$(35) \quad \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = d\Omega$$

gesetzt wird,

$$(36) \quad \int_E (\Pi_m^0)^2 \, d\Omega = \frac{4\pi}{2m+1}$$

und

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu = 2\nu - 1 \\ \mu = 2\nu \\ = \frac{2\pi(m-\nu+1)(m-\nu+2)\dots(m+\nu)}{2m+1} \end{array} \right\} \int_E (\Pi_m^\mu)^2 \, d\Omega$$

Des weiteren wollen wir Entwicklungskoeffizienten einer Funktion  $F(\vartheta, \varphi)$  von  $\vartheta$  und  $\varphi$  abgekürzt mit  $F_m^\mu$  bezeichnen. Es bedeutet demnach:

$$(38) \quad F_m^0 = \frac{2m+1}{4\pi} \int_E F(\vartheta, \varphi) P_m^{(0)}(\cos \vartheta) \, d\Omega$$

und

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu = 2\nu - 1; \quad F_m^\mu = \frac{2m+1}{2\pi(m-\nu+1)(m-\nu+2)\dots(m+\nu)} \\ \quad \cdot \int_E F(\vartheta, \varphi) P_m^{(\nu)}(\cos \vartheta) \sin^\nu \vartheta \cos \nu \varphi \, d\Omega, \\ \mu = 2\nu; \quad F_m^\mu = \frac{2m+1}{2\pi(m-\nu+1)(m-\nu+2)\dots(m+\nu)} \\ \quad \cdot \int_E F(\vartheta, \varphi) P_m^{(\nu)}(\cos \vartheta) \sin^\nu \vartheta \sin \nu \varphi \, d\Omega, \\ \nu = 1, 2, \dots, m. \end{array} \right.$$

Hängt die Funktion  $F$  außer von  $\vartheta$  und  $\varphi$  noch von anderen Variablen ab, so sind die Entwicklungskoeffizienten  $F_m^\mu$  natürlich noch Funktionen dieser Variablen.

1) Aus Gründen, die nicht in den Rahmen dieser Untersuchung gehören, wäre es zweckmäßiger, die Kugelfunktionen so zu normieren, daß die rechten Seiten von (38) und (39) gleich der Einheit würden; wir wollen aber hier nicht von der üblichen Normierung abweichen, um auch nicht die Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten über die anisotrope Strahlung zu stören.

Nunmehr denken wir uns in unserer Verteilungsfunktion (1) die Variablen  $\xi, \eta, \zeta$  durch  $c, \vartheta, \varphi$  ersetzt und machen dann den Ansatz

$$(40) \quad f(x, y, z, c, \vartheta, \varphi, t) = \sum_0^{\infty} \sum_0^{2m} C_m^{\mu} \Pi_m^{\mu};$$

die Koeffizienten  $C_m^{\mu}$  sind noch Funktionen von  $c, x, y, z$  und  $t$ .<sup>1)</sup>

Einer der Vorteile dieses Ansatzes besteht darin, daß alle Koeffizienten  $C_m^{\mu}$  eine leicht angebbare physikalische Bedeutung haben. Wir beginnen mit der Betrachtung von  $C_0^0$ . Multipliziert man (40) mit  $c^2 d\Omega dc$  und integriert über die Einheitskugel, so erhält man die Anzahl der Moleküle pro  $\text{cm}^3$ , deren Geschwindigkeit bei beliebiger Richtung zwischen  $c$  und  $c + dc$  liegt. Nennen wir diese Anzahl  $dn_c$ , so ergibt sich<sup>2)</sup>:

$$(41) \quad dn_c = 4\pi C_0^0 c^2 d c.$$

Integrieren wir nun noch nach  $c$ , so erhält man die Gesamtzahl der Moleküle im Kubikzentimeter

$$(42) \quad n = 4\pi \int_0^{\infty} C_0^0 c d c.$$

Die übrigen Koeffizienten stehen mit Mittelwerten von Geschwindigkeitsfunktionen im Zusammenhang. Geht man (im Geschwindigkeitsraum) von der Kugelflächenfunktion  $\Pi_m^{\mu}$  zur körperlichen Kugelfunktion  $c^m \Pi_m^{\mu}$  über, so stellt diese eine homogene Funktion  $m$ -ten Grades der Geschwindigkeitskomponenten  $\xi, \eta, \zeta$  dar. Wir wollen den Mittelwert einer solchen Funktion, genommen über alle Richtungen bei konstantem  $c$ , mit

1) Die Funktion  $f$  behält ihre frühere Bedeutung bei; die  $dn$  Moleküle (1) sind also durch

(1)'  $dn = f(x, y, z, c, \vartheta, \varphi, t) c^3 d\vartheta d\Omega dV$   
gegeben.

2) Für die im folgenden angegebenen Rechnungen ist die Orthogonalität der  $\Pi_m^{\mu}$  zu benutzen, und es sind die Formeln (33) bis (39) heranzuziehen.

$(\overline{c^m \Pi_m^{\mu}})_c$  bezeichnen. Es ist also der Mittelwert der betreffenden Größe für die  $d n_c$ -Moleküle von der Geschwindigkeit

$$c \rightarrow c + dc.$$

Nach dieser Definition wird etwa

$$(43) \quad \overline{(c^m \Pi_m^{\mu})_c} = \frac{1}{d n_c} \int_E^{\infty} c^{m+2} \Pi_m^{\mu} f d\Omega dc = \frac{c^m C_m^0}{(2m+1) C_0^0},$$

und analoge Formeln gelten für  $\mu \neq 0$ .

Bildet man dagegen den Mittelwert über sämtliche  $n$  Moleküle, so ist dieser

$$(44) \quad \overline{c^m \Pi_m} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} dc \int_E^{\infty} c^{m+2} \Pi_m^0 f d\Omega dc = \frac{1}{n} \frac{4\pi}{2m+1} \int C_m^0 c^{m+2} dc.$$

Insbesondere ist

$$(45) \quad (\overline{\xi})_c = \frac{1}{3} \frac{C_1^0 c}{C_0^0}, \quad (\overline{\eta})_c = \frac{1}{3} \frac{C_1^1 c}{C_0^0}, \quad (\overline{\zeta})_c = \frac{1}{3} \frac{C_1^2 c}{C_0^0}.$$

und

$$(46) \quad \left\{ \begin{array}{l} n \overline{\xi} = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} C_1^0 c^3 dc, \quad n \overline{\eta} = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} C_1^1 c^3 dc, \\ n \overline{\zeta} = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} C_1^2 c^3 dc. \end{array} \right.$$

Es ist zu betonen, daß für die Existenz der Mittelwerte von der Form (44) die Funktion  $f$  hinreichend stark im Unendlichen verschwinden muß; wir wollen annehmen, daß diese Voraussetzung für die Mittelwerte der Ordnungen, die wir benötigen werden, erfüllt ist.<sup>1)</sup> Existiert aber die Entwicklung

1) Hilbert hat zuerst die folgenden drei Bedingungen für die Funktion  $f$  explizit ausgesprochen (a. a. O. S. 270):

1.  $f$  darf keinenfalls negative Werte annehmen;
2.  $f$  muß verschwinden, sobald eines der Argumente  $\xi, \eta, \zeta$  positiv oder negativ unendlich wird;
3.  $f$  soll für alle Zeiten  $t$  endlich und stetig bleiben.

Fordert man die Existenz der Mittelwerte bis zu einer bestimmten Ordnung, so verschärft sich die Bedingung 2.

(40) — und das bedeutet physikalisch kaum eine Einschränkung —, und existieren auch die Mittelwerte, so gelten die entwickelten Formeln ohne jede Vernachlässigung. Es ist also die Dichte des Gases  $\varrho = n m_a^1$ ) ausschließlich durch das Absolutglied  $C_0^0$  bestimmt, und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $\varrho \xi$ ,  $\varrho \eta$ ,  $\varrho \zeta$  ausschließlich durch die drei Koeffizienten erster Ordnung, während bei einer Entwicklung nach Potenzen der Geschwindigkeitskomponenten, wie sie Boltzmann und Maxwell benutzen<sup>2)</sup>, immer wieder Glieder auftreten, die einen Beitrag zu  $\varrho$  oder  $\varrho \xi$  usw. liefern.

Ein weiterer Vorteil unseres Ansatzes besteht darin, daß gerade so viele Koeffizienten in jeder Ordnung auftreten, wie linear unabhängig sind; entwickelt man nach Potenzen von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , so bestehen Bedingungsgleichungen zwischen den Koeffizienten, die durch die Kontinuitätsgleichung, den Energiesatz usw. gefordert werden.<sup>3)</sup>

Wir sehen davon ab, schon an dieser Stelle noch weitere spezielle Mittelwerte anzugeben, weil ihre physikalische Bedeutung noch klarer hervortritt, wenn man die geordnete (mittlere) Geschwindigkeit abspalten, was wir an späterer Stelle (S. 218ff.) tun werden. Dagegen gelingt es mit geringerer Rechenarbeit, den Zusammenhang zwischen der Fundamentalgleichung und der sogenannten Transportgleichung klarzustellen, wenn man von den absoluten Geschwindigkeiten, also dem Ansatz (40) ausgeht.

Unsere Methode besteht, wie in der Strahlungstheorie, darin, daß wir mit dem Ansatz (40) in die Fundamentalgleichung (4) hineingehen und die entstehende Gleichung wieder nach Kugelfunktionen entwickeln. Dadurch erhalten wir eine unendliche Folge von Integrodifferentialgleichungen, aus denen die Koeffizienten  $C_m^u$  zu bestimmen sind.

1) Wir bezeichnen die Masse eines Moleküls von jetzt an mit  $m_a$ , um eine Verwechslung mit dem Index  $m$  zu vermeiden.

2) L. Boltzmann, Wien. Ber. 66. S. 275. 1872. Wissenschaftl. Abh. I. 316. Leipzig 1909. Man vergl. S. 361ff. Vorles. I. S. 185; J. C. Maxwell, Scient. Pap. II. S. 681. D. Enskog, Phys. Z. 12. S. 56. 1911.

3) Man vgl. auch hierzu die Zitate der vorigen Anmerkung.

Bevor das geschehen kann, muß aber die Fundamentalgleichung (4) in die Variablen  $c, \vartheta, \varphi$  umgeschrieben werden. Wir führen zur Abkürzung die Bezeichnung ein, daß die partiellen Differentialquotienten  $\frac{\partial f}{\partial \xi}, \frac{\partial f}{\partial \eta}, \frac{\partial f}{\partial \zeta}$  nach Substitution der Variablen  $c, \vartheta, \varphi$  den Index 1 erhalten sollen. Es bedeuten also:

$$(47) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_1 = \frac{\partial f}{\partial c} \cos \vartheta - \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \frac{\sin \vartheta}{c}, \\ \left( \frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_1 = \frac{\partial f}{\partial c} \sin \vartheta \cos \varphi + \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{c} - \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi}{c \sin \vartheta}, \\ \left( \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)_1 = \frac{\partial f}{\partial c} \sin \vartheta \sin \varphi + \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{c} + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi}{c \sin \vartheta}. \end{array} \right.$$

Dann nimmt die linke Seite von (4) die Form an:

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} D(f) = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} c \cos \vartheta + \frac{\partial f}{\partial y} c \sin \vartheta \cos \varphi \\ \quad + \frac{\partial f}{\partial z} c \sin \vartheta \sin \varphi + X \left( \frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_1 + Y \left( \frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_1 + Z \left( \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)_1, \end{array} \right.$$

und auf der rechten Seite ist nur

$$(49) \quad d\omega_1 = d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 = c_1^2 d\Omega_1$$

zu setzen. Die Entwicklung der Fundamentalgleichung nach Kugelfunktionen geschieht nach bekannten Regeln. Wir deuten das Ergebnis zunächst nur mit Hilfe der Schreibweise (38), (39) an:

$$(50) \quad D_m^{\mu}(f) = J_m^{\mu}(ff_1); \quad \begin{array}{l} m = 0, 1, 2, \dots \infty, \\ \mu = 0, 1, 2, \dots 2m. \end{array}$$

Die Glieder der linken Seite lassen sich mit einiger Rechenarbeit allgemein angeben. Für die vier ersten Glieder von (48) haben wir die Formeln schon früher aufgestellt<sup>1)</sup>; für die folgenden drei Glieder läßt sich die Rechnung in ähnlicher Weise durchführen. Wir merken — als für das Spätere wichtig — nur so viel an, daß ein Glied  $D_m^{\mu}$  von der Ordnung  $m$  höchstens Koeffizienten der Funktion  $f$  mit unterem Index  $(m-1), m$  und  $(m+1)$  enthält. — Ob sich die erforderlichen Quadraturen auf der rechten Seite ausführen lassen, mag

1) a. a. O. I. S. 596, 597.

dahingestellt bleiben, weil wir die explizite Kenntnis dieser Glieder nicht benötigen werden.

Wir greifen nun eine einzelne der Gleichungen (50) mit ganz bestimmten Werten von  $m$  und  $\mu$  heraus, multiplizieren sie mit  $m_0 c^{r+2} d c$  ( $r \geq m$ ) und integrieren sie nach  $c$  von 0 bis  $\infty$ . Das Ergebnis der Rechnung läßt sich ohne weiteres angeben. Zur Ableitung der Gleichung (50) mußten wir die Fundamentalsgleichung mit  $\Pi_m^\mu d \Omega$  multiplizieren und über die Einheitskugel integrieren.<sup>1)</sup> Jetzt soll noch mit  $c^{r+2} d c$  multipliziert und nach  $c$  integriert werden; beide Operationen zusammen liefern also dasselbe, als ob man die Fundamentalsgleichung mit  $c^r \Pi_m^\mu d \omega$  multipliziert und über den ganzen Geschwindigkeitsraum integriert hätte. Dabei ergibt sich aber in bekannter Weise<sup>2)</sup> die „Transportgleichung“ für die Geschwindigkeitsfunktion

$$(51) \quad \Phi = c^r \Pi_m^\mu$$

in der Form:

$$(52) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial (\varrho \bar{\Phi})}{\partial t} + \frac{\partial (\varrho \bar{\xi} \bar{\Phi})}{\partial x} + \frac{\partial (\varrho \bar{\eta} \bar{\Phi})}{\partial y} + \frac{\partial (\varrho \bar{\zeta} \bar{\Phi})}{\partial z} \\ - \varrho \left[ X \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \xi} + Y \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \eta} + Z \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \zeta} \right] = m_0 \mathcal{A}(\Phi), \end{array} \right.$$

wenn

$$(53) \quad \mathcal{A}(\Phi) = \frac{1}{\lambda_0} \int \int \int \int \int \frac{\Phi}{n} (f' f_1' - f f_1) g \beta d \omega d \omega_1 d \beta d \varepsilon$$

gesetzt wird.

Wir sind zu folgendem Ergebnis gelangt: die Transportgleichungen für die homogene Funktion  $m$ -ten Grades der Geschwindigkeiten  $c^m \Pi_m^{(\mu)}$  und für alle Funktionen, die daraus durch Multiplikation mit einer Potenz von  $c$  hervorgehen, sind eine notwendige Folge der entsprechenden Gleichung (50)

1) Von dem numerischen Faktor kann abgesehen werden, weil er auf beiden Seiten der Gleichung derselbe ist und fortgehoben werden kann.

2) Man vergl. Enskog, Diss. S. 10—12. Natürlich kann man das im Text gegebene Resultat auch direkt aus (50) erhalten, indem man die Variablen  $c, \varrho, \vartheta$  wieder durch  $\xi, \eta, \zeta$  ersetzt und bei den Gliedern mit  $X, Y, Z$  eine partielle Integration durchführt.

mit den gleichen Indizes  $m$  und  $\mu$ . Daraus ergibt sich für unser Lösungsverfahren die wichtige Folgerung, daß man bei der Auflösung der Gleichungen (50) auf die Kontinuitätsgleichung, die Energietransportgleichung und die hydrodynamischen Gleichungen keinerlei Rücksicht zu nehmen braucht; denn diese sind — wie bekannt, und wie wir noch verifizieren werden — nichts anderes als Transportgleichungen nullten und ersten Grades und als solche implizit in den Gleichungen (50) mit dem Index  $m = 0$  und  $m = 1$  enthalten.

Das Wesen unseres Approximationsverfahrens für kleine  $\lambda$  wird darin bestehen, daß das Anfangsglied der Reihe (40), d. h. also die isotrope Lösung, als erste Approximation angesehen wird. Das wäre nun für Vorgänge im strömenden Gas eine sehr ungeeignete Annäherung, wenn man die Isotropie auf ein ruhendes Koordinatensystem — wie wir es bisher getan haben — beziehen wollte; man darf erwarten, eine viel geeignetere Ausgangslösung zu erhalten, wenn man die Kugelfunktionsreihe relativ zu einem Koordinatensystem ansetzt, das sich an jeder Stelle mit der mittleren Geschwindigkeit des Gases fortbewegt. Diese Transformation wollen wir jetzt ausführen.

Es seien  $u, v, w$  die Komponenten der mittleren (geordneten) Geschwindigkeit des Gases an einer Stelle  $x, y, z$ ; sie sollen also mit den Mittelwerten  $\xi, \eta, \zeta$  der bisher benutzten Darstellung zusammenfallen. Wir führen nun in die Grundgleichung (4) vermöge der Substitutionen

$$(54) \quad \xi = u + \xi, \quad \eta = v + \eta, \quad \zeta = w + \zeta$$

neue Variable  $\xi, \eta, \zeta$  an Stelle von  $\xi, \eta, \zeta$  ein.

Zeichnet man die Ableitungen nach den transformierten Funktionen durch einen Apostroph aus, so ist zu setzen<sup>1)</sup>

$$(55) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial'}{\partial t} - \frac{\partial'}{\partial \xi} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial'}{\partial \eta} \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial'}{\partial \zeta} \frac{\partial w}{\partial t}; \\ \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial'}{\partial x} - \frac{\partial'}{\partial \xi} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial'}{\partial \eta} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial'}{\partial \zeta} \frac{\partial w}{\partial x}, \dots \quad (3 \text{ Gl.}); \\ \frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{\partial'}{\partial \xi}, \dots \quad (3 \text{ Gl.}). \end{array} \right.$$

1) Enskog, Diss. S. 13.

Unterdrückt man dann wieder die Apostrophe und führt die übliche Bezeichnung

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z}$$

ein, so wird aus der linken Seite von (4)

$$(56) \quad \left\{ \begin{array}{l} D(f) = \frac{df}{dt} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} \\ \quad - \frac{\partial f}{\partial \xi} \left[ \frac{du}{dt} - X + \frac{\partial u}{\partial x} \xi + \frac{\partial u}{\partial y} \eta + \frac{\partial u}{\partial z} \zeta \right] \\ \quad - \frac{\partial f}{\partial \eta} \left[ \frac{dv}{dt} - Y + \frac{\partial v}{\partial x} \xi + \frac{\partial v}{\partial y} \eta + \frac{\partial v}{\partial z} \zeta \right] \\ \quad - \frac{\partial f}{\partial \zeta} \left[ \frac{dw}{dt} - Z + \frac{\partial w}{\partial x} \xi + \frac{\partial w}{\partial y} \eta + \frac{\partial w}{\partial z} \zeta \right], \end{array} \right.$$

während die rechte Seite unverändert die Form (3) oder (30) behält, wenn man nur unter  $d\omega$  von jetzt an  $d\xi d\eta d\zeta$  versteht; denn die Stoßzahlen hängen nur von den relativen Geschwindigkeiten ab.

Nunmehr führen wir wieder Polarkoordinaten im Geschwindigkeitsraum der  $\xi, \eta, \zeta$  ein, indem wir diese Variablen durch  $c = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$  und die beiden Polarwinkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  ersetzen. Übertragen wir die Abkürzungen (47) auf unsere jetzigen Variablen, so nimmt die linke Seite der Fundamentalgleichung, die wir nun zur Unterscheidung vom früheren  $L(f)$  nennen, die Form an

$$(57) \quad \left\{ \begin{array}{l} L(f) = \frac{df}{dt} + \frac{\partial f}{\partial x} c \cos \vartheta + \frac{\partial f}{\partial y} c \sin \vartheta \cos \varphi + \frac{\partial f}{\partial z} c \sin \vartheta \sin \varphi \\ \quad - \left( \frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_1 \left[ \frac{du}{dt} - X + \frac{\partial u}{\partial x} c \cos \vartheta + \frac{\partial u}{\partial y} c \sin \vartheta \cos \varphi \right. \\ \quad \quad \quad \left. + \frac{\partial u}{\partial z} c \sin \vartheta \sin \varphi \right] \\ \quad - \left( \frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_1 \left[ \frac{dv}{dt} - Y + \frac{\partial v}{\partial x} c \cos \vartheta + \frac{\partial v}{\partial y} c \sin \vartheta \cos \varphi \right. \\ \quad \quad \quad \left. + \frac{\partial v}{\partial z} c \sin \vartheta \sin \varphi \right] \\ \quad - \left( \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)_1 \left[ \frac{dw}{dt} - Z + \frac{\partial w}{\partial x} c \cos \vartheta + \frac{\partial w}{\partial y} c \sin \vartheta \cos \varphi \right. \\ \quad \quad \quad \left. + \frac{\partial w}{\partial z} c \sin \vartheta \sin \varphi \right]. \end{array} \right.$$

Auf der rechten Seite (3) oder (30) braucht nur

$$(58) \quad d\omega_1 = d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 = c_1^2 d\Omega_1$$

gesetzt zu werden.

Unser Ansatz für die unbekannte Funktion lautet nunmehr

$$(59) \quad f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) = \sum_0^{\infty} \sum_0^{2m} \mathfrak{A}_m^{\mu} \Pi_m^{\mu};$$

die Koeffizienten  $\mathfrak{A}_m^{\mu}$  hängen noch von den Variablen  $c, x, y, z, t$  ab; außerdem — wie wir sehen werden — von gewissen Parametern, die für die makroskopischen Eigenschaften des Gases maßgebend sind.

Wir wenden uns nun zunächst der Betrachtung der Mittelwerte zu, beschränken uns dabei aber auf die Gesamtmittel für alle Moleküle. (Man vgl. oben S. 214.)

Analog (42) erhält man

$$(60) \quad \varrho = n m_0 = 4\pi m_0 \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_0^0 c^2 d c;$$

multipliziert man aber (59) mit  $\frac{1}{2} m_0 c^4 d c d \Omega$  und integriert über den ganzen Geschwindigkeitsraum, so wird

$$(61) \quad Q = \frac{1}{2} n m_0 \bar{c}^2 = 2\pi m_0 \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_0^0 c^4 d c$$

und

$$(61a) \quad p = \frac{1}{3} n m_0 \bar{c}^3 = \frac{4\pi m_0}{3} \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_0^0 c^4 d c.$$

Die Gesamtzahl der Moleküle, der Wärmeinhalt  $Q$  und der mittlere Normaldruck  $p$  sind also durch den Koeffizienten nullter Ordnung bestimmt.

Für die mittleren Geschwindigkeiten  $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$  ergeben sich Formeln, die analog (46) sind; da aber die mittleren Absolutgeschwindigkeiten  $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$  mit  $u, v, w$  übereinstimmen sollen, erhält man aus (54) die Forderungen

$$(62) \quad \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_1^0 c^3 d c = 0, \quad \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_1^1 c^3 d c = 0, \quad \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_1^2 c^3 d c = 0.$$

Dagegen erhält man für die Komponenten des Wärmestroms

$$(63) \quad \mathfrak{B}_x = \frac{1}{2} n m_0 \bar{\xi} \bar{c}^2 = \frac{2 \pi m_0}{3} \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_1^0 c^5 d c, \dots \text{ (3 Gleich.)}$$

Definieren wir den symmetrischen Tensor

$$(64) \quad \left\{ \begin{array}{ll} n m_0 \bar{\xi}^2 = p_{xx}, \dots & \text{(3 Gleich.)} \\ n m_0 \bar{\xi} \bar{y} = p_{xy}, \dots & \text{(3 Gleich.)} \end{array} \right.$$

so erhält man aus (59) durch Multiplikation mit  $m_0 \Pi_2^{\mu} c^4 d c d \Omega$  und Integration unter Benutzung der Formeln (36), (37)

$$(65) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_{xx} - p = \frac{8 \pi m_0}{15} \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_2^0 c^4 d c, \\ p_{xy} = \frac{4 \pi m_0}{5} \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_2^1 c^4 d c, \quad p_{xz} = \frac{4 \pi m_0}{5} \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_2^2 c^4 d c, \\ p_{yy} - p_{zz} = \frac{16 \pi m_0}{5} \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_2^3 c^4 d c, \\ \qquad \qquad \qquad = \frac{8 \pi m_0}{5} \int_0^{\infty} \mathfrak{A}_2^4 c^4 d c. \end{array} \right.$$

Nimmt man die aus (61a) und (64) resultierende Beziehung

$$(66) \quad p_{xx} + p_{yy} + p_{zz} = 3p$$

hinzu, so bestimmen die 6 Gleichungen (65) und (66) zusammen den Tensor (64). Durch die fünf Koeffizienten zweiter Ordnung sind die Abweichungen von der isotropen Größe  $p$ , d. h. von dem nach allen Seiten gleichen Druck, festgelegt; sie stellen in der Bezeichnungsweise von Schouten die fünf unabhängigen Bestimmungsstücke eines Deviators dar. Dabei ist ein Deviator als ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe definiert, bei dem die Summe der drei Diagonalglieder verschwindet.

Der nächste Schritt ist, daß wir die Fundamentalgleichung (mit den jetzigen Variablen) in eine Kugelfunktionsreihe zu entwickeln haben. Wir deuten das wieder in der Form

$$(67) \quad L_m^{\mu}(f) = J_m^{\mu}(ff_1)$$

an, wo  $L$  die Bedeutung (57) hat. Über die Ausführung der erforderlichen Operationen  $L_m^*$  läßt sich dasselbe sagen, was schon im Anschluß an (50) gesagt wurde. Dabei ist für das Folgende von Wichtigkeit, daß ein Glied  $L_m^*$  höchstens Koef- fizienten der Funktion (59) mit den unteren Indizes ( $m - 2$ ) bis ( $m + 2$ ) enthält.

Wir haben die Glieder  $L_0^0$ ,  $L_1^0$  und  $L_2^0$  ohne irgend- welche Vernachlässigungen ausgewertet<sup>1)</sup> und teilen hier nur das Ergebnis der Rechnung mit.

Die einzige Gleichung nullter Ordnung erhält folgende Form

$$\left\{ \begin{aligned} L_0^0(f) &= \frac{d \mathfrak{A}_0^0}{dt} + \frac{c}{3} \left[ \frac{\partial \mathfrak{A}_1^0}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{A}_1^1}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{A}_1^2}{\partial z} \right] \\ &\quad - \frac{1}{3} \left[ \frac{du}{dt} - X \right] \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_1^0}{\partial c} + 2 \frac{\mathfrak{A}_1^0}{c} \right) - \frac{1}{3} \left[ \frac{dv}{dt} - Y \right] \\ &\quad \cdot \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_1^1}{\partial c} + 2 \frac{\mathfrak{A}_1^1}{c} \right) - \frac{1}{3} \left[ \frac{dw}{dt} - Z \right] \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_1^2}{\partial c} + 2 \frac{\mathfrak{A}_1^2}{c} \right) \\ &\quad - \frac{\partial u}{\partial x} \left[ \frac{1}{3} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_0^0}{\partial c} + 3 \mathfrak{A}_0^0 \right) - \mathfrak{A}_0^0 + \frac{2}{15} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_2^0}{\partial c} + 3 \mathfrak{A}_2^0 \right) \right] \\ (68) \quad &\quad - \frac{\partial v}{\partial y} \left[ \frac{1}{3} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_0^0}{\partial c} + 3 \mathfrak{A}_0^0 \right) - \mathfrak{A}_0^0 - \frac{1}{15} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_2^0}{\partial c} + 3 \mathfrak{A}_2^0 \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{5} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_2^3}{\partial c} + 3 \mathfrak{A}_2^3 \right) \right] - \frac{\partial w}{\partial z} \left[ \frac{1}{3} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_0^0}{\partial c} + 3 \mathfrak{A}_0^0 \right) \right. \\ &\quad \left. - \mathfrak{A}_0^0 - \frac{1}{15} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_2^0}{\partial c} + 3 \mathfrak{A}_2^0 \right) - \frac{2}{5} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_2^3}{\partial c} + 3 \mathfrak{A}_2^3 \right) \right] \\ &\quad - \left[ \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right] \left( \frac{c}{5} \frac{\partial \mathfrak{A}_2^1}{\partial c} + \frac{3}{5} \mathfrak{A}_2^1 \right) - \left[ \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right] \\ &\quad \cdot \left( \frac{c}{5} \frac{\partial \mathfrak{A}_2^2}{\partial c} + \frac{3}{5} \mathfrak{A}_2^2 \right) - \left[ \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right] \left( \frac{2c}{5} \frac{\partial \mathfrak{A}_2^4}{\partial c} + \frac{6}{5} \mathfrak{A}_2^4 \right) \\ &\quad = J_0^0(f f_1). \end{aligned} \right.$$

Multipliziert man diese Gleichung mit  $m_0 c^2 d c$  und integriert nach  $c$ , so entsteht auf der rechten Seite  $\mathcal{A}(m_0)$ , wo die Operation  $\mathcal{A}$  durch (53) definiert ist, wenn man sich darin  $d \omega$  durch  $c^2 d \Omega$  und  $d \omega_1$  durch  $c_1^2 d \Omega_1$  ersetzt denkt. Nach einer

1) Der Verfasser ist Hrn. Dr. Freidank für freundliche Hilfe bei diesen Rechnungen zu Dank verpflichtet.

bekannten Schlußweise verschwindet  $\mathcal{A}(m_0)^1$ . Auf der linken Seite verschwinden bei der Integration alle runden Klammern wie sich nach einer partiellen Integration des jeweils ersten Summanden auf Grund der S. 214 ausgesprochenen Voraussetzung über die Funktion  $f$  ergibt. Die übrigen Glieder liefern wegen (60) und (62) die Kontinuitätsgleichung

$$(70) \quad \frac{d \varrho}{d t} + \varrho \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0.$$

Multipliziert man dagegen (68) mit  $\frac{1}{2} m_0 c^4 d c$  und integriert, so wird die rechte Seite  $\mathcal{A} \left( \frac{m_0}{2} c^2 \right) = 0$ , und man erhält unter Berücksichtigung von (60) bis (66) die Energietransportgleichung<sup>2)</sup>.

$$(71) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d Q}{d t} + \frac{\partial \mathfrak{W}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{W}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{W}_z}{\partial z} + Q \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \\ \quad + p_{xx} \frac{\partial u}{\partial x} + p_{yy} \frac{\partial v}{\partial y} + p_{zz} \frac{\partial w}{\partial z} + p_{xy} \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \\ \quad + p_{yz} \left( \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) + p_{zx} \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) = 0. \end{array} \right.$$

Es bestätigt sich also, daß Kontinuitäts- und Energietransportgleichung notwendige Folgen unserer Gleichung nullter Ordnung sind.

1) Bedeutet  $\Phi$  jetzt eine Funktion von  $\xi, \eta, \zeta$ , so ist

$$(69) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{A}(\Phi) = \frac{1}{\lambda_0} \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{\Phi}{n} (f' f'_1 - f f_1) g \beta d \omega d \omega_1 d \beta ds \\ \quad = \frac{1}{4 \lambda_0} \int \int \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{1}{n} (\Phi' + \Phi'_1 - \Phi - \Phi_1) \\ \quad \quad \cdot (f' f'_1 - f f_1) g \beta d \omega d \omega_1 d \beta ds. \end{array} \right.$$

(Man vgl. Boltzmann, Vorl. I. S. 119—121.) Demnach ist

$$\mathcal{A}(m_0) = \mathcal{A}(m_0 \xi) = \mathcal{A}(m_0 \eta) = \mathcal{A}(m_0 \zeta) = \mathcal{A} \left( \frac{m_0}{2} c^2 \right) = 0.$$

2) D. Enskog, Diss. S. 18.

Als erste der drei Gleichungen erster Ordnung erhalten wir

$$(72) \quad \left\{ \begin{aligned} L_1^0(f) = & \frac{d \mathfrak{A}_1^0}{dt} + c \frac{\partial \mathfrak{A}_0^0}{\partial x} + \frac{2c}{5} \frac{\partial \mathfrak{A}_2^0}{\partial x} + \frac{3c}{5} \frac{\partial \mathfrak{A}_2^1}{\partial y} \\ & + \frac{3c}{5} \frac{\partial \mathfrak{A}_2^2}{\partial z} - \left[ \frac{du}{dt} - X \right] \left[ \frac{\partial \mathfrak{A}_0^0}{\partial c} + \frac{2}{5} \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_2^0}{\partial c} + 3 \frac{\mathfrak{A}_2^0}{c} \right) \right] \\ & - \left[ \frac{dv}{dt} - Y \right] \left( \frac{3}{5} \frac{\partial \mathfrak{A}_2^1}{\partial c} + \frac{9}{5} \frac{\mathfrak{A}_2^1}{c} \right) - \left[ \frac{dw}{dt} - Z \right] \\ & \cdot \left( \frac{3}{5} \frac{\partial \mathfrak{A}_2^2}{\partial c} + \frac{9}{5} \frac{\mathfrak{A}_2^2}{c} \right) - \frac{\partial u}{\partial x} \left[ \frac{3}{5} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_1^0}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_1^0 \right) \right. \\ & \left. + \frac{6}{35} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_3^0}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_3^0 \right) - 2 \mathfrak{A}_1^0 \right] - \frac{\partial v}{\partial y} \left[ \frac{3}{15} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_1^0}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_1^0 \right) \right. \\ & \left. - \frac{3}{35} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_3^0}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_3^0 \right) + \frac{6}{7} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_3^3}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_3^3 \right) - \mathfrak{A}_1^0 \right] \\ & - \frac{\partial w}{\partial z} \left[ \frac{3}{15} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_1^0}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_1^0 \right) - \frac{3}{35} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_3^0}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_3^0 \right) \right. \\ & \left. - \frac{6}{7} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_3^3}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_3^3 \right) - \mathfrak{A}_1^0 \right] - \left[ \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right] \\ & \cdot \left[ \frac{12}{35} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_3^1}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_3^1 \right) + \frac{1}{5} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_1^1}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_1^1 \right) - \frac{\partial u}{\partial y} \mathfrak{A}_1^1 \right] \\ & - \left[ \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right] \left[ \frac{12}{35} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_3^2}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_3^2 \right) + \frac{1}{5} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_1^2}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_1^2 \right) \right. \\ & \left. - \frac{\partial u}{\partial z} \mathfrak{A}_1^2 \right] - \left[ \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right] \left[ \frac{6}{7} \left( c \frac{\partial \mathfrak{A}_3^4}{\partial c} + 4 \mathfrak{A}_3^4 \right) \right] = J_1^0(f f_1); \end{aligned} \right.$$

die beiden anderen lassen sich — wegen der Unsymmetrie der Kugelfunktionen — nicht ohne weiteres daraus ableiten, doch genügt für das Folgende die Kenntnis der einen Gleichung.

Multipliziert man (72) mit  $\frac{1}{3} m_0 c^3 d c$  und integriert nach  $c$ , so verschwindet die rechte Seite wegen  $\Delta(m_0 \mathfrak{E}) = 0$ , und auf der linken Seite verschwinden alle runden Klammern nach einer partiellen Integration. Es bleibt wegen (60) bis (64) die erste hydrodynamische Gleichung in der allgemeinen Form

$$(73) \quad \varrho \frac{du}{dt} = \varrho X - \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} - \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} - \frac{\partial p_{xz}}{\partial z}.$$

Multipliziert man dagegen (72) mit  $\frac{1}{6} m_0 c^5 d c$ , so erhält man die Transportgleichung für die  $x$ -Komponente des Wärmestromes usf.

Die erste der fünf Gleichungen zweiter Ordnung endlich hat die Form

$$\begin{aligned}
 (74) \quad L_2^0(f) = & \frac{d \mathfrak{U}_0^0}{dt} + \frac{2c}{3} \frac{\partial \mathfrak{U}_1^0}{\partial x} + \frac{3c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_3^0}{\partial x} + \frac{6c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_5^0}{\partial y} \\
 & - \frac{c}{3} \frac{\partial \mathfrak{U}_1^1}{\partial y} + \frac{6c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_3^2}{\partial z} - \frac{c}{3} \frac{\partial \mathfrak{U}_1^3}{\partial z} - \left[ \frac{du}{dt} - X \right] \\
 & \cdot \left[ \frac{3}{7} \left( \frac{\partial \mathfrak{U}_5^0}{\partial c} + 4 \frac{\mathfrak{U}_0^0}{c} \right) + \frac{2}{3} \left( \frac{\partial \mathfrak{U}_1^0}{\partial c} - \frac{\mathfrak{U}_1^0}{c} \right) \right] - \left[ \frac{dv}{dt} - Y \right] \\
 & \cdot \left[ \frac{6}{7} \left( \frac{\partial \mathfrak{U}_5^1}{\partial c} + 4 \frac{\mathfrak{U}_1^1}{c} \right) - \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \mathfrak{U}_1^1}{\partial c} - \frac{\mathfrak{U}_1^1}{c} \right) \right] - \left[ \frac{dw}{dt} - Z \right] \\
 & \cdot \left[ \frac{6}{7} \left( \frac{\partial \mathfrak{U}_5^2}{\partial c} + 4 \frac{\mathfrak{U}_1^2}{c} \right) - \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \mathfrak{U}_1^2}{\partial c} - \frac{\mathfrak{U}_1^2}{c} \right) \right] - \frac{\partial u}{\partial x} \\
 & \cdot \left[ \frac{2c}{3} \frac{\partial \mathfrak{U}_0^0}{\partial c} + \frac{11c}{21} \frac{\partial \mathfrak{U}_2^0}{\partial c} + \frac{2}{7} \mathfrak{U}_2^0 + \frac{4c}{21} \frac{\partial \mathfrak{U}_4^0}{\partial c} + \frac{20}{21} \mathfrak{U}_4^0 \right] \\
 & - \frac{\partial v}{\partial y} \left[ - \frac{c}{3} \frac{\partial \mathfrak{U}_0^0}{\partial c} + \frac{5c}{21} \frac{\partial \mathfrak{U}_2^0}{\partial c} - \frac{1}{7} \mathfrak{U}_2^0 - \frac{4c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_2^2}{\partial c} \right. \\
 & \left. - \frac{6}{7} \mathfrak{U}_2^3 - \frac{2c}{21} \frac{\partial \mathfrak{U}_4^0}{\partial c} - \frac{10}{21} \mathfrak{U}_4^0 + \frac{10c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_4^3}{\partial c} + \frac{50}{7} \mathfrak{U}_4^3 \right] \\
 & - \frac{\partial w}{\partial z} \left[ - \frac{c}{3} \frac{\partial \mathfrak{U}_0^0}{\partial c} + \frac{5c}{21} \frac{\partial \mathfrak{U}_2^0}{\partial c} - \frac{1}{7} \mathfrak{U}_2^0 + \frac{4c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_2^2}{\partial c} \right. \\
 & \left. + \frac{6}{7} \mathfrak{U}_2^3 - \frac{2c}{21} \frac{\partial \mathfrak{U}_4^0}{\partial c} - \frac{10}{21} \mathfrak{U}_4^0 - \frac{10c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_4^3}{\partial c} - \frac{50}{7} \mathfrak{U}_4^3 \right] \\
 & - \left[ \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right] \left[ \frac{c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_1^1}{\partial c} + \frac{12}{7} \mathfrak{U}_1^1 + \frac{10c}{21} \frac{\partial \mathfrak{U}_1^3}{\partial c} + \frac{50}{21} \mathfrak{U}_1^3 \right] \\
 & - 3 \frac{\partial u}{\partial y} \mathfrak{U}_3^1 - \left[ \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right] \left[ \frac{c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_1^2}{\partial c} + \frac{12}{7} \mathfrak{U}_1^2 \right. \\
 & \left. + \frac{10c}{21} \frac{\partial \mathfrak{U}_1^4}{\partial c} + \frac{50}{21} \mathfrak{U}_1^4 \right] - 3 \frac{\partial u}{\partial z} \mathfrak{U}_3^2 - \left[ \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right] \\
 & \cdot \left[ - \frac{4c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_1^4}{\partial c} - \frac{8}{7} \mathfrak{U}_1^4 + \frac{10c}{7} \frac{\partial \mathfrak{U}_1^6}{\partial c} + \frac{50}{7} \mathfrak{U}_1^6 \right] = J_2^0(f f_1).
 \end{aligned}$$

Auf die Transportgleichungen, die sich aus (74) herleiten lassen, gehen wir nicht näher ein. Genau wie wir gezeigt haben, daß sich aus einer einzelnen Gl. (50) die Transportgleichung (52) für Größen von der Form (51) herleiten läßt, kann man auch aus (67) die entsprechende Gleichung für Geschwindigkeitsfunktionen

$$(75) \quad \Psi = c^r \Pi_m^r; \quad r \geq m$$

gewinnen. Man gelangt so zu derselben Transportgleichung, die man auch direkt aus (52) durch die Substitutionen (54) gewinnt.<sup>1)</sup>

1) Man vgl. Boltzmann, Vorl. I. S. 150. 151.

§ 3. Lösungsverfahren für „ $\lambda$  klein“

Bei unseren sämtlichen bisherigen Rechnungen haben wir noch keinerlei Vernachlässigungen vorgenommen; sie gelten also noch für beliebige Werte der Parameter.<sup>1)</sup> Immerhin haben wir die Entwicklung nach Kugelfunktionen in der Absicht vorgenommen, eine Berechnung der Funktion  $f$  für kleine Werte des maßgebenden Parameters  $\lambda$  darauf zu gründen, weil nur dann die isotrope Funktion eine geeignete Ausgangsnäherung darstellt. Nun erscheint es aussichtslos, unsere Unbekannten  $\mathfrak{A}_m^{\mu}$  aus Gleichungen vom Charakter der Gl. (68), (72), (74) zu bestimmen, ohne irgendein Annäherungsverfahren zur Anwendung zu bringen. Auch ist es prinzipiell unmöglich, die unbekannten Funktionen in der Reihenfolge ihrer Ordnung zu bestimmen —, etwa zuerst  $\mathfrak{A}_0^0$ , dann  $\mathfrak{A}_1^0$  usw. —, weil jede der Gl. (67) im allgemeinen Koeffizienten von fünf Ordnungen nebeneinander enthält (S. 222).<sup>2)</sup>

Liegt dagegen der Fall „ $\lambda$  klein“ vor, so sind die Koeffizienten, die zu verschiedenen Ordnungen von Kugelfunktionen gehören, auch von sehr verschiedener Größenordnung, und man kann die Gl. (67) dann sehr erheblich vereinfachen, indem man sie in Bestandteile gleicher Größenordnung zerlegt. Will man das bewerkstelligen, so bietet sich als naheliegendes Hilfsmittel dafür eine Entwicklung nach Potenzen von  $\lambda_0$ . Wir werden also im folgenden die einzelnen Koeffizienten  $\mathfrak{A}_m^{\mu}$  als Potenzreihen nach Potenzen von  $\lambda_0$  ansetzen und haben zuvor nur zu überlegen, mit welcher Potenz von  $\lambda_0$  für jedes  $\mathfrak{A}_m^{\mu}$  die Entwicklung zu beginnen hat.

Jede Unbekannte  $\mathfrak{A}_m^{\mu}$  bestimmt sich aus der entsprechenden Gl. (67) mit gleichen Indizes. Da nun die Fundamentalgleichung selbst, wie aus der Darstellung (22) hervorgeht, auf der rechten Seite implizit ein Glied enthält, das proportional  $f/\lambda_0$  ist, so tritt in den Gl. (67) ein entsprechendes Glied auf, das pro-

1) Wir haben daher auch die Gl. (68), (72), (74) trotz ihrer schwerfälligen Form vollständig angegeben, weil sie als Grundlage für die Berechnung des Wärmestroms und des Spannungstensors in höhere Annäherung dienen können.

2) Man vgl. die analoge Sachlage in der Strahlungstheorie, a. a. O. I. S. 600. Verschwinden die äußeren Kräfte, so reduziert sich auch in der Gastheorie die Zahl der Ordnungen von 5 auf 3.

portional  $\mathfrak{A}_m^\mu / \lambda_0$  ist. Danach bestimmt sich die Größenordnung von  $\mathfrak{A}_m^\mu$  derart, daß sie um eine Potenz von  $\lambda_0$  kleiner ist als das Glied größter Ordnung auf der linken Seite der Gleichung; das hat aber den unteren Index ( $m - 2$ ) [vgl. oben S. 222].

Durch diese Überlegung ergibt sich folgendes: geben wir der isotropen Näherung  $\mathfrak{A}_0^0$  die Größenordnung 1, so werden die Koeffizienten mit dem Index  $m = 1$  und  $m = 2$  von der Größenordnung  $\lambda_0^1$ , die Koeffizienten mit  $m = 3$  und  $m = 4$  von der Größenordnung  $\lambda_0^2$  usf. Wir haben also folgendermaßen anzusetzen<sup>1)</sup>

$$(76) \quad m = \begin{cases} 2\nu - 1; & \mathfrak{A}_m^\mu = \sum_0^\infty \lambda_0^i \mathfrak{A}_{m i}^\mu. \\ 2\nu; \end{cases}$$

Um uns bequem ausdrücken zu können, wollen wir sagen ein Koeffizient  $\mathfrak{A}_{m i}^\mu$  sei vom Grade  $i$  und der Ordnung  $m$ ; es ist also der Koeffizient der  $i$ -ten Potenz von  $\lambda_0$  in der Entwicklung der Koeffizienten  $\mathfrak{A}_m^\mu$  einer Kugelfunktion  $m$ -ter Ordnung.

Fassen wir sämtliche Glieder der gleichen Größenordnung  $\lambda_0^i$  zu einer Funktion  $f^{(i)}$  zusammen, so gewinnen wir folgende Darstellung unserer Unbekannten  $f$

$$(77) \quad f = \sum_0^\infty \lambda_0^i f^{(i)}$$

mit der Bedeutung

$$(78) \quad f^{(i)} = \sum_0^{2i} \sum_0^{2m} \mathfrak{A}_{m i}^\mu \Pi_m^i.$$

Die einzelnen Approximationen stellen also Abschnitte einer Kugelfunktionsreihe von zunehmender Länge dar. Die erste Approximation besteht aus dem Absolutglied allein, die zweite aus neun Gliedern von nullter bis zweiter Ordnung; in dritter Näherung kommen die Kugelfunktionen dritter und vierter Ordnung hinzu, d. h. also ein Tensor dritter und ein Tensor vierter Stufe usf.

1) Es ist zu bemerken, daß es ohne Bedeutung wäre, wenn die Potenz  $\lambda_0^\nu$  des Anfangsgliedes hier etwa falsch bestimmt wäre, weil sich der Fehler im Laufe der Approximationsrechnung von selbst korrigieren würde. Wäre  $\nu$  zu niedrig, so würde eine entsprechende Zahl von Gliedern verschwinden; wäre  $\nu$  zu hoch, so ergäbe sich der Zwang, weitere Glieder einzuführen.

Auf folgenden Punkt möchten wir noch besonders hinweisen. Geht man mit dem Ansatz (77) — ohne die Zerlegung (78) zu berücksichtigen — in die Fundamentalgleichung (4) hinein, so gelangt man genau zu den Integralgleichungen, zu denen man auch nach dem Hilbertschen Verfahren geführt wird. Während aber bei Hilbert ein Parameter  $\lambda$  aus mathematischen Gründen eingeführt wird und zum Schluß wieder  $= 1$  gesetzt wird, ist bei uns die Entwicklung nach Potenzen von  $\lambda_0$  aus physikalischen Gründen naheliegend; auch glauben wir auf Grund unserer Überlegungen vermuten zu dürfen, daß das Hilbertsche Verfahren nur für hinreichend kleine Werte von  $\lambda_0$  (bzw.  $\lambda$ ) konvergiert, oder doch rasch konvergiert.

Wir wenden uns jetzt der Aufgabe zu, die Fundamentalgleichung für kleine Werte von  $\lambda_0$  unter gegebenen Anfangs- und Randbedingungen durch sukzessive Approximation zu lösen. Die Anfangsbedingungen denken wir uns in der Form gegeben, daß Dichte, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit  $u, v, w$  für einen Zeitpunkt  $t = t_0$  als Funktionen des Orts vorgeschrieben werden. Die absolute Temperatur  $T$  definieren wir dabei durch die Gleichungen

$$(79) \quad p = \frac{2}{3} Q = k \cdot n \cdot T = \frac{k}{m} \cdot \varrho T,$$

wo  $k$  die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Die Randbedingungen werden (für „ $\lambda$  klein“!) im allgemeinen besagen, daß Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Gases an der Berandung für alle Zeiten gegeben sind.

Es sind zunächst die Bedingungen anzugeben, denen die unbekannten Funktionen  $\mathfrak{A}_{mi}^\mu$  zu genügen haben. Wir wollen die erste Näherung  $\mathfrak{A}_{00}^0$  so bestimmen, daß sie die richtigen Werte der Dichte und Temperatur ohne Korrektionsglieder wiedergibt; daraus folgen nach (60), (61) und (79) die Bedingungen

$$(80) \quad \int_0^\infty \mathfrak{A}_{00}^0 c^2 d c = \frac{\varrho}{4 \pi m_0} = \frac{n}{4 \pi}, \quad \int_0^\infty \mathfrak{A}_{00}^0 c^4 d c = \frac{3 k n T}{4 \pi m_0}$$

und

$$(81) \quad \int_0^\infty \mathfrak{A}_{0i}^0 c^2 d c = 0, \quad \int_0^\infty \mathfrak{A}_{0i}^0 c^4 d c = 0, \quad i > 0.$$

Ferner ergeben sich aus (62) die Forderungen

$$(82) \quad \int_0^\infty \mathfrak{A}_{1i}^\mu c^3 dc = 0, \quad i \geq 1, \quad \mu = 0, 1, 2.$$

Da die Fundamentalgleichung den räumlichen und zeitlichen Ablauf des Vorgangs im Gase regelt, müssen auch die zeitlichen Änderungen  $\frac{d \varrho}{dt}$ ,  $\frac{dT}{dt}$ ,  $\frac{du}{dt}$ ,  $\frac{dv}{dt}$ ,  $\frac{dw}{dt}$  aus ihr ableitbar sein. Sie ergeben sich aus der Kontinuitäts-, der Energietransport- und den hydrodynamischen Gleichungen, die ihrerseits — wie wir gesehen haben — durch Integration nach  $c$  aus unseren Gleichungen nullter und erster Ordnung hervorgehen. Da wir letztere durch sukzessive Approximation lösen, werden wir nunmehr auch die makroskopischen Gleichungen, und damit jene zeitlichen Differentialquotienten, nur in sukzessiver Annäherung errechnen können. So gelangen wir dazu, mit Enskog<sup>1)</sup>, anzusetzen

$$(83) \quad \frac{d \varrho}{dt} = \sum_0^\infty \lambda_0^i \left( \frac{d \varrho}{dt} \right)_i, \quad \frac{dT}{dt} = \sum_0^\infty \lambda_0^i \left( \frac{dT}{dt} \right)_i$$

und

$$(84) \quad \frac{du}{dt} = \sum_0^\infty \lambda_0^i \left( \frac{du}{dt} \right)_i \dots \quad (3 \text{ Gleich.})$$

Die Größen  $\left( \frac{d \varrho}{dt} \right)_i$ ,  $\left( \frac{dT}{dt} \right)_i$  usw. sind dabei also nicht als Differentialquotienten anzusehen, sondern als Entwicklungskoeffizienten, deren Wert sich im Verlauf des Näherungsverfahrens ergeben wird. Analoge Ansätze machen wir für die zeitlichen Differentialquotienten der Unbekannten  $\mathfrak{A}_m^\mu$  selbst.<sup>2)</sup> Diese hängen über die Parameter  $\varrho$ ,  $T$  usw. von der Zeit ab;

denkt man sich also die Differentialquotienten  $\frac{d \mathfrak{A}_m^\mu}{dt}$  gebildet

1) D. Enskog, Diss. S. 22.

2) Auch das entspricht dem Ansatz bei D. Enskog, nur daß bei uns die Funktionen  $f^{(i)}$  nach Kugelfunktionen zerlegt sind.

und die Entwicklung (83) und (84) eingesetzt, so werden die  $\frac{d \mathfrak{A}_m^\mu}{d t}$  selbst Potenzreihen nach  $\lambda_0$ , die wir wieder in der Form schreiben

$$(85) \quad \frac{d \mathfrak{A}_m^\mu}{d t} = \sum_0^\infty \lambda_0^i \left( \frac{d \mathfrak{A}_m^\mu}{d t} \right)_i.$$

Nunmehr gehen wir mit unseren Ansätzen (76), (83), (84), (85) in die Gleichungen (68), (72), (74) hinein. Die linken Seiten lassen sich in ganz elementarer Weise nach Potenzen von  $\lambda_0$  entwickeln; wir wollen den Koeffizienten von  $\lambda_0^i$  in der Entwicklung von  $L_m^\mu$  mit  $L_{m i}^\mu$  bezeichnen. Die rechten Seiten berechnen sich am einfachsten, wenn man die zusammengefaßte Form (77) benutzt. So findet man zunächst unter Berücksichtigung von (30)

$$(86) \quad \left\{ \begin{array}{l} J(f f_1) = \frac{1}{\lambda_0} J'(f^{(0)} f_1^{(0)}) + J'(f^{(0)} f_1^{(1)} + f^{(1)} f_1^{(0)}) \\ \quad + \lambda_0 J'(f^{(0)} f_1^{(2)} + f^{(1)} f_1^{(1)} + f^{(2)} f_1^{(0)}) + \dots \end{array} \right.$$

Setzen wir dann noch

$$(87) \quad \mathfrak{A}_{00}^0 = f^{(0)}, \quad \mathfrak{A}_{m i}^\mu = f^{(0)} A_{m i}^\mu$$

und definieren den Operator<sup>1)</sup>

$$(88) \quad I(\Phi) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^1 f^{(0)} f_1^{(0)} (\Phi + \Phi_1 - \Phi' - \Phi'_1) g \beta d\omega_1 d\beta d\varepsilon,$$

so wird aus (86) unter Berücksichtigung von (78)

$$(89) \quad \left\{ \begin{array}{l} J(f f_1) = \frac{1}{\lambda_0} R_0 + R_1 + \lambda_0 R_2 + \dots \\ \quad R_0 = J'(f^{(0)} f_1^{(0)}) \\ \quad R_1 = \sum_0^2 \sum_0^{2m} I(A_{m1}^\mu \Pi_m^\mu) \\ \quad R_2 = J'(f^{(1)} f_1^{(1)}) = \sum_0^4 \sum_0^{2m} I(A_{m2}^\mu \Pi_m^\mu). \end{array} \right.$$

1) Man vgl. D. Enskog, Diss. S. 25.

Es sind jetzt noch die Glieder  $R_i$  nach Kugelfunktionen zu entwickeln.  $R_0$  ist unabhängig von  $\varphi$  und  $\vartheta$ ; für  $R_1$  ergibt sich die Entwicklung ohne weiteres aus der Tatsache, daß

$$(90) \quad I(A_{m i}^\mu \Pi_m^\mu) = \Pi_m^\mu \psi_{m i}(c)$$

ist, wo  $\psi_{m i}(c)$  eine Funktion ist, die für alle  $\mu$  denselben Wert hat, und — außer von  $x, y, z, t$  — nur von  $c$  abhängt. Dieser Satz ist von Enskog auf Grund einer zuerst von H. A. Lorentz durchgeführten Betrachtung für  $m = 1$  und  $m = 2$  bewiesen<sup>1)</sup>; er läßt sich unter Benutzung der Tensor-natur der  $\Pi_m^\mu$  auf beliebige  $m$  ausdehnen. Für unsere Zwecke genügt aber das Enskogsche Resultat, weil wir uns darauf beschränken wollen,  $R_1$  zu entwickeln.

Aus (90) ergibt sich nun, daß von den Gliedern der Summe  $R_1$  nur das eine Glied, das  $A_{m 1}^\mu$  enthält, einen Beitrag zum Koeffizienten von  $\Pi_m^\mu$  liefert, weil bei der Ausführung der Operation (39) alle anderen Glieder fortfallen. Es entspräche nun am besten dem Sinn unseres Verfahrens, wenn wir die Koeffizienten gleichen Grades auf den beiden Seiten unserer Gleichungen (67) einander gleich setzten. Die entstehenden Gleichungen

$$(91) \quad L_{m i}^\mu = I_m^\mu (A_{m i}^\mu \Pi_m^\mu) \quad m = 0, 1, 2$$

wären Integralgleichungen in der *einen* Variablen  $c$ , von denen sich zeigen läßt, daß es lineare Integralgleichungen zweiter Art sind, und daß sie sich nach dem von Enskog angegebenen Verfahren lösen lassen.<sup>2)</sup>

Statt dessen ist es in diesem Falle zweckmäßiger, anders zu verfahren, weil wir uns dann die Enskogschen Resultate

1) H. A. Lorentz, Vorträge über die kinetische Natur der Materie und der Elektrizität. S. 185—186. Leipzig 1914; D. Enskog, Diss. S. 36—41; man vgl. auch J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase. Deutsch von R. Fürth. S. 291—293. 1926.

2) D. Enskog, Diss. S. 44 ff. Der Beweis, daß es sich um lineare Integralgleichungen zweiter Art handelt, folgt aus dem von Enskog gegebenen Beweise (Diss. S. 140 ff.) und der Tatsache, daß unsere Gleichungen (91) aus den von Enskog betrachteten Gleichungen für  $f^{(i)}$  durch Multiplikation mit  $\Pi_m^\mu d\Omega$  und Integration über die Einheitskugel hervorgehen.

unmittelbar nutzbar machen können. Wir wollen nämlich statt der Koeffizienten die Produkte der Koeffizienten in die betreffenden Kugelfunktionen einander gleichsetzen und für das Produkt der rechten Seite den impliziten Ausdruck (90) stehen lassen. Auf diese Weise gelangt man zu den Gleichungen

$$(92) \quad L_{m_i}^{\mu} \Pi_m^{\mu} = I(A_{m_i}^{\mu} \Pi_m^{\mu}), \quad m = 0, 1, 2$$

die nunmehr Integralgleichungen in den drei Variablen  $c, \varphi, \theta$  sind.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so erhalten wir aus (68) als einziges Glied von der Ordnung  $\lambda_0^{-1}$

$$(93) \quad J'(f^{(0)} f_1^{(0)}) = 0,$$

während die Glieder, die frei von  $\lambda_0$  sind,

$$(94) \quad \left( \frac{d \mathfrak{A}_0^0}{d t} \right)_0 - \frac{c}{3} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial c} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = I(A_0^0)$$

liefern.

Ferner ergeben die von  $\lambda_0$  freien Glieder in (72)

$$(95) \quad \left[ c \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - \left( \left( \frac{d u}{d t} \right)_0 - X \right) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial c} \right] \Pi_1^0 = I(A_{11}^0 \Pi_1^0)$$

und diejenigen in (74):

$$(96) \quad \left[ -\frac{1}{3} c \frac{\partial f^{(0)}}{\partial c} \left( 2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right] \Pi_2^0 = I(A_{21}^0 \Pi_2^0).$$

Die Auflösung von (93) liefert in bekannter Weise als einzige Lösung:

$$(97) \quad f^{(0)} = \mathfrak{A}_0^0 = \varrho T^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{m_0}{8 \pi^3 k^3}} e^{-\frac{m_0}{2 k T} c^2} = A e^{-\frac{m_0}{2 k T} c^2},$$

über die Konstanten ist bereits so verfügt, daß den Bedingungen (80) genügt ist.<sup>1)</sup>

Was die Behandlung der Gleichungen (95) und (96) betrifft, so können wir uns kurz fassen, weil es im wesentlichen dieselben Gleichungen sind, aus denen auch Enskog die zweite Näherung bestimmt; es bleibt nur der Unterschied bestehen, daß bei Enskog sechs Unbekannte zweiter Ordnung

1) In der Bezeichnung schließen wir uns hier und im folgenden nach Möglichkeit an Enskog an.

auftreten, zwischen denen eine lineare Beziehung besteht, während bei uns (96) Repräsentant von fünf Gleichungen ist, die linear unabhängig, dafür aber unsymmetrisch sind.

Zunächst läßt sich zeigen, daß (93) bis (95) lineare Integralgleichungen zweiter Art sind, ebenso auch die entsprechenden Gleichungen, die sich in den höheren Näherungen ergeben.<sup>1)</sup> Sodann ist zu berücksichtigen, daß die zugehörige homogene Gleichung

$$(98) \quad I(\Phi) = 0$$

die fünf linear unabhängigen „Null-Lösungen“ 1,  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $c^2$  zuläßt.<sup>2)</sup> Die von den Unbekannten freien Glieder in (94) bis (96) — das sind in unserer Schreibweise die linken Seiten — müssen also auf den Nulllösungen orthogonal sein; d. h. bezeichnen wir diese mit  $\Phi^{(i)}$  ( $i = 1, 2, 3, 4, 5$ ), so müssen die Beziehungen:

$$(99) \quad \iint_E \Phi^{(i)} L_m^\mu \Pi_m^\mu c^2 d\Omega d\zeta = 0 \quad \begin{matrix} i = 1, 2, 3, 4, 5 \\ m = 0, 1, 2 \end{matrix}$$

erfüllt sein. Man überzeugt sich leicht, daß die einzigen dieser Forderungen, denen nicht schon durch die Orthogonalität der Kugelfunktionen genügt ist, zu den Gleichungen:

$$(100) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{d\varrho}{dt} \right)_0 + \varrho \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0, \\ \left( \frac{dT}{dt} \right)_0 + \frac{2}{3} T \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0, \\ \frac{\partial p}{\partial x} + \varrho \left( \left( \frac{du}{dt} \right)_0 - X \right) = 0 \end{array} \right.$$

führen. Wie bei Hilbert<sup>3)</sup> treten also bei dem jetzigen Näherungsverfahren die makroskopischen Gleichungen in erster Näherung (d. h. ohne die von der Wärmeleitung und inneren Reibung herrührenden Glieder) als Orthogonalitätsbedingungen für die Integralgleichungen zweiter Näherung auf. — Mit den Gleichungen (100) sind nun zugleich die Werte von

$$\left( \frac{d\varrho}{dt} \right)_0, \quad \left( \frac{dT}{dt} \right)_0, \quad \left( \frac{du}{dt} \right)_0, \dots$$

1) D. Enskog, Diss. S. 140ff.

2) D. Hilbert, a. a. O., S. 277; D. Enskog, Diss. S. 27.

3) D. Hilbert, a. a. O.

gegeben, die für die Auswertung von  $\left(\frac{d \mathfrak{U}_0}{d t}\right)_0$  in (94) und von  $\left(\frac{d \mathfrak{U}_1}{d t}\right)_1, \left(\frac{d \mathfrak{U}_2}{d t}\right)_1$

in der nächsten (nicht mehr hingeschriebenen) Näherung erforderlich sind.

Die erste Näherung unseres Verfahrens besteht also zusammengefaßt darin, daß die Gleichungen (100) unter Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen integriert werden müssen, und mit den so gefundenen Funktionen (des Orts und der Zeit)  $\varrho, T, u, v, w$  die Verteilungsfunktion (97) zu bilden ist.

Für die zweite Näherung sind die Gleichungen (94), (95), (96) (samt den ihnen entsprechenden für  $\mu > 0$ ) zu behandeln. Dabei ist zu bemerken, daß in der Lösung nach der allgemeinen Theorie zunächst ein Zusatzglied, das aus einer linearen Kombination der Nulllösungen mit konstanten Koeffizienten besteht, unbestimmt bleibt. Diese Unbestimmtheit wird aber durch die Forderungen

$$(101) \quad \int \Phi^{(i)} \mathfrak{U}_m^\mu \Pi_m^\mu d\omega = 0 \quad \begin{matrix} i = 1, 2, 3, 4, 5 \\ m = 0, 1, 2 \end{matrix}$$

aufgehoben.<sup>1)</sup> Damit ist dann zugleich den Bedingungsgleichungen (81) und (82) genügt.

Bezüglich der beiden Gleichungen (95) und (96) begnügen wir uns damit, sie auf die entsprechenden Gleichungen bei Enskog zu reduzieren.

Aus der Identität

$$(102) \quad f^{(0)} = \frac{p m_0}{k \varrho T} f^{(0)}$$

1) D. Hilbert, a. a. O., S. 278ff.; D. Enskog, Diss. S. 27ff. Es ist wiederum nicht ganz konsequent im Sinne unseres Verfahrens, daß wir hier die Bedingungen (101) heranziehen, die für die eindeutige Auflösung der Gleichungen (92) maßgebend sind. Waren wir von den Integralgleichungen in einer Variablen, also von (91) ausgegangen, so wären die Bedingungen (81) und (82) hinreichend zur eindeutigen Festlegung der Lösung. Man kann die Bedingungen (101) auch durch die Bedingungen (81) und (82) ersetzen zusammen mit der Forderung, daß die Lösung von der Form  $\psi_m(c) \cdot \Pi_m^\mu$  sein muß. Diese Forderung entspricht dann dem Übergang von (91) zu (92).

findet man durch Differenziation

$$(103) \quad c \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = \frac{m_0 c}{k \varrho T} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{m_0 c p}{k} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{f^{(0)}}{\varrho T} \right);$$

andererseits ist

$$(104) \quad \frac{\partial f^{(0)}}{\partial c} = - \frac{m_0 c}{k} f^{(0)}.$$

Kombiniert man diese beiden Gleichungen mit der dritten Gleichung (100), so erhält man:

$$(105) \quad c \cos \vartheta \cdot \varrho T \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{f^{(0)}}{\varrho T} \right) = - I(A_{11}^0 \cos \vartheta).$$

Berücksichtigen wir weiter die Umformung

$$(106) \quad \begin{cases} \varrho T \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{f^{(0)}}{\varrho T} \right) = f^{(0)} \frac{\partial}{\partial x} \left( \ln \frac{f^{(0)}}{\varrho T} \right) \\ \quad = f^{(0)} \frac{\partial}{\partial x} \left( \text{const} - \frac{5}{2} \ln T - \frac{m_0}{2 k T} c^2 \right), \end{cases}$$

so wird aus (105):

$$(107) \quad c \cos \vartheta \cdot f^{(0)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \left( \frac{m_0}{2 k T} c^2 - \frac{5}{2} \right) = - I(A_{11}^0 \cos \vartheta);$$

oder, mit Einführung der neuen Variablen:

$$(108) \quad \tau^2 = \frac{m_0}{2 k T} c^2 = \hbar m_0 t^2.$$

$$(109) \quad \frac{\tau \cos \vartheta}{\sqrt{\hbar m_0}} f^{(0)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \left( \tau^2 - \frac{5}{2} \right) = - I(A_{11}^0 \cos \vartheta).$$

Diese Gleichung ist nun identisch mit einer von Enskog behandelten Gleichung.<sup>1)</sup> Wir können also die Enskogsche Lösung unmittelbar übernehmen; es ergibt sich:

$$(110) \quad \mathfrak{A}_{11}^0 = f^{(0)} A_{11}^0 = - \frac{n \sqrt{\hbar^3 m_0^3}}{\sqrt{2} A T} f^{(0)} \frac{\partial T}{\partial x} \tau \cdot \chi_a^{(1)}(\tau^2),$$

wo  $\chi_a^{(1)}$  eine Funktion von  $\tau^2$  ist, für die Enskog eine Methode der Berechnung durch sukzessive Approximation angegeben hat.<sup>2)</sup>

1) Diss. Formel (55a); es ist nur zu berücksichtigen, daß unser  $I$  aus der gleich bezeichneten Größe bei Enskog durch Multiplikation mit  $\lambda_0 = 1/n s^2$  hervorgeht. Die Integralgleichungen (109) und (111) lassen sich übrigens auch nach einem von Chapman (Phil. Trans. [A] 216. S. 279. 1915) angegebenen Verfahren lösen, wie J. E. Jones (Phil. Trans. [A] 223. S. 1. 1923) gezeigt hat.

2) Enskog, Diss. S. 44ff.

Aus (96) ergibt sich unter Berücksichtigung von (104) und unter Substitution der Variablen (108) die Integralgleichung:

$$(111) \quad \frac{2}{3} \tau^2 \Pi_2^0 f^{(0)} \left[ 2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right] = - I(A_{21}^0 \Pi_2^0),$$

die wiederum mit einer von Enskog behandelten Gleichung<sup>1)</sup> identisch ist, bis auf den Umstand, daß bei Enskog statt der eckigen Klammern der Faktor  $2 \partial u / \partial x$  steht. Durch Vergleich mit der Enskogschen Lösung finden wir:

$$(112) \quad \mathfrak{A}_{21}^0 = f^{(0)} A_{21}^0 = - \frac{2}{3} \frac{n h^3 m_0^3}{\sqrt{2} A} \left[ 2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right] \tau^2 \cdot \chi_b^{(1)}(\tau^2),$$

wo  $\chi_b^{(1)}$  eine zweite Funktion von  $\tau^2$  ist, von der dasselbe gilt wie von  $\chi_a^{(1)}$ .

Unsere Gleichung (94) tritt bei Enskog nicht auf. Man überzeugt sich aber leicht, daß ihre linke Seite auf Grund von (97), (100), (104) verschwindet, und demnach wegen der Bedingungen (101)  $\mathfrak{A}_{01}^0 = f^{(0)} A_{01}^0 = 0$  sein muß.

Die Lösungen für  $\mathfrak{A}_{11}^1$  und  $\mathfrak{A}_{11}^2$  ergeben sich aus (110) durch zyklische Vertauschung; diejenigen für  $\mathfrak{A}_{21}^{\mu}$  ( $\mu \neq 0$ ) kann man nicht ohne weiteres aus (112) herleiten. Man muß dafür die (74) entsprechenden Gleichungen — natürlich nur in erster Näherung — aufstellen und daraus die Koeffizienten herleiten,

die an Stelle von  $\frac{2}{3} \left[ \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right]$  in (111) treten. Führt man die Rechnung so weit durch und berücksichtigt schließlich (77) und (78), so erhält man in zweiter Näherung:

$$(113) \quad \left\{ \begin{aligned} f &= f^{(0)} \left\{ 1 - \frac{\sqrt{h^3 m_0^3}}{\sqrt{2} s^3 A T} \tau \chi_a^{(1)}(\tau^2) \left[ \frac{\partial T}{\partial x} \Pi_1^0 + \frac{\partial T}{\partial y} \Pi_1^1 \right. \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial T}{\partial z} \Pi_1^2 \right] - \frac{2 h^3 m_0^3}{3 \sqrt{2} s^3} \tau^2 \chi_b^{(1)}(\tau^2) \left[ \left( 2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right) \Pi_2^0 \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \Pi_2^1 + \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \Pi_2^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right) \Pi_2^3 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \Pi_2^4 \right] \right\} \end{aligned} \right.$$

das ist — bis auf die Darstellung durch Kugelfunktionen — identisch mit dem Resultat von Enskog.<sup>2)</sup> Für die Berech-

1) Diss. Gl. 55b; man vgl. jedoch die Anm. 1 auf S. 235.

2) D. Enskog, Diss. S. 41.

nung des Wärmeleitvermögens und der Konstanten der inneren Reibung macht man bequemerweise Gebrauch von den Relationen (63) und (65); man gelangt natürlich zu den Enskog-schen Formeln.

Das Verfahren setzt sich nun in derselben Weise fort. In der nächsten Näherung treten Kugelfunktionen dritter und vierter Ordnung auf (Formel (78)), und die Koeffizienten der niederen Ordnungen erhalten Zusatzglieder zweiten Grades. Die Integralgleichungen erhält man durch Entwicklung von (57) und (89).<sup>1)</sup> Danu sind zuerst die Orthogonalitätsbedingungen (99) zu prüfen; sie liefern die Abschnitte ersten Grades<sup>2)</sup> der Kontinuitäts-, Energietransport- und hydrodynamischen Gleichungen und damit zugleich die Werte von

$$\left(\frac{d\varrho}{dt}\right)_1, \quad \left(\frac{dT}{dt}\right)_1, \quad \left(\frac{du}{dt}\right)_1, \quad \dots$$

deren Kenntnis für die Auswertung der linken Seiten erforderlich ist. Nunmehr sind die Integralgleichungen für die Funktionen  $\mathfrak{A}_{m2}^n$  ( $m = 0, 1, 2, 3, 4$ ) zu lösen usf.

Unser Approximationsverfahren ist genau demjenigen von Enskog nachgebildet; es bestehen nur folgende formale Unterschiede: erstens gewinnen wir die Werte von

$$\left(\frac{d\varrho}{dt}\right)_i, \quad \left(\frac{dT}{dt}\right)_i, \quad \left(\frac{du}{dt}\right)_i, \quad \dots$$

aus den entsprechenden Orthogonalitätsbedingungen, während Enskog diese Werte in einer, wie uns scheinen will, etwas künstlichen Weise so ansetzt, daß den makroskopischen Gleichungen in der betreffenden Näherung genügt wird. Zweitens treten bei uns in der  $m$ -ten Ordnung immer nur  $(2m+1)$  linear unabhängige Koeffizienten auf, und die Integralgleichungen sind — wenigstens bei konsequenter Durchführung des Verfahrens — nur in einer Variablen, während bei Enskog lineare Abhängigkeiten bestehen und die Integralgleichungen in drei Variablen sind (vgl. oben, S. 231, 232).

1) Für die Berechnung der Zusatzglieder in den Koeffizienten nullter bis zweiter Ordnung bedarf man natürlich nur der Glieder zweiten Grades in (68), (72), (74).

2) Das soll heißen: diejenigen Glieder der makroskopischen Gleichungen, die bei Entwicklung nach Potenzen von  $\lambda_0$  mit  $\lambda_0^1$  multipliziert auftreten.

§ 4. Lösungsverfahren für „ $\lambda$  groß“.

Wir führen für diesen Fall die Integration durch, indem wir, in engster Analogie mit der Strahlungstheorie<sup>1)</sup>, einen Molekülschwarm auf seiner Bahn verfolgen, das soll heißen: auf derjenigen Bahn  $S$ , die von den Molekülen der betreffenden Geschwindigkeit durchlaufen werden würde, wenn keine Stöße stattfänden. Um die Fundamentalgleichung dieser Auffassung anzupassen, müssen wir das Bahnelement  $ds$  als unabhängige Veränderliche einführen und dieses Bahnelement an jeder Stelle der Geschwindigkeit parallel sein lassen.

Wir verfahren dafür, wie es schon oben (S. 207—208, Formeln (21)) geschehen ist, dividieren die Fundamentalgleichung (4) noch durch  $c$  und erhalten sie dadurch in der Form (man vgl. 30):

$$(114) \quad \bar{D}(f) = \frac{1}{\lambda_0} J(f f_1)$$

mit den Bedeutungen:

$$(115) \quad \bar{D}(f) = \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial s} + \frac{X}{c} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \frac{Y}{c} \frac{\partial f}{\partial \eta} + \frac{Z}{c} \frac{\partial f}{\partial \zeta}$$

und

$$(116) \quad J(f f_1) = \int \int \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{2\pi} \frac{1}{nc} (f' f_1' - f f_1) g \beta d\omega_1 d\beta d\varepsilon.$$

Die Grenzbedingungen müssen für die jetzige Betrachtungsweise in anderer Form vorgeschrieben werden als bisher. Um die Integration zunächst in formaler Weise durchführen zu können, stellen wir uns vor, daß die „Einstrahlung“ an der Begrenzung als Funktion des Orts und der Zeit gegeben sei. Experimentelle Anordnungen, die dieser Form der Grenzbedingung entsprechen, lassen sich nicht, oder doch nur für Teile der Begrenzung<sup>2)</sup>, verwirklichen; wir werden aber das Problem erst in dieser Form lösen und dann die Reflexions- und Streuungsverhältnisse an der Wand berücksichtigen.

Bezüglich der Bezeichnungen treffen wir folgende Festsetzungen. Ein Punkt der Begrenzung werde mit  $x_0, y_0, z_0$

1) G. Jaffé, I. S. 615 ff.; II. S. 465, 479.

2) Wenn z. B. das betrachtete Gasvolumen durch sehr enge Öffnung (eng gegen die mittlere freie Weglänge) mit Räumen in Verbindung steht, in denen der Druck konstant gehalten wird.

bezeichnet und Größen, die sich auf die Grenze beziehen (und also im allgemeinen Funktionen von  $x_0, y_0, z_0$  sind), werden mit einem Querstrich versehen. Zur Festlegung der Richtungen an der Wand denken wir uns in jedem Oberflächen-element  $do$  die nach innen gerichtete Normale als Achse eines Systems von Polarwinkeln  $\vartheta, \varphi$ . Beziehen sich Angaben auf Moleküle, die von der Wand fortfliegen, so sollen sie durch einen Akzent ausgezeichnet werden (etwa  $c', \vartheta', \varphi'$ ), während die gleichlautenden nicht mit Akzent versehenen Symbole (etwa  $c, \vartheta, \varphi$ ) für Moleküle gelten sollen, die auf die Wand zufliegen.

Mit diesen Festsetzungen bedeute:

$$(117) \quad d\bar{n}' = \bar{K}' \cos \vartheta' d\Omega' dc' do dt, \quad 0 \leq \vartheta' \leq \frac{\pi}{2}, \\ 0 \leq \varphi' < 2\pi$$

die Zahl der Moleküle, die in der Zeit  $dt$  das Begrenzungselement  $do$  im Öffnungswinkel  $d\Omega' = \sin \vartheta' d\varphi' d\vartheta'$  verlassen, und deren Geschwindigkeit dem Bereich  $c'$  bis  $c' + dc'$  angehört. Die „Einstrahlungsintensität“  $\bar{K}'$  hängt im allgemeinsten Falle von den Variablen  $x_0, y_0, z_0, c', \vartheta', \varphi', t$  ab; sie ist so definiert, daß

$$(118) \quad f' = \frac{\bar{K}'}{c'^3}$$

den Wert der Verteilungsfunktion unmittelbar an der Begrenzung für die ins Innere weisenden Richtungen darstellt. Aus diesem Grunde empfiehlt sich die Aufnahme des Faktors  $\cos \vartheta'$  in die Definitionsgleichung (117); hängt  $\bar{K}'$  nicht von  $\vartheta'$  und  $\varphi'$  ab, so bedeutet das für das betreffende Oberflächen-element die Gültigkeit des sogenannten Kosinusgesetzes.

Die Lösung setzen wir in dem jetzt betrachteten Fall „ $\lambda$  groß“ in der Form

$$(119) \quad f = f^{(0)} + f^{(1)} \cdot \frac{1}{\lambda_0} + f^{(2)} \cdot \frac{1}{\lambda_0^2} + \dots$$

an. Bevor wir uns jedoch der Behandlung der allgemeinen Gleichung (114) zuwenden, wollen wir den einfacheren Sonderfall behandeln, daß der Zustand stationär und daß kein äußeres Kraftfeld vorhanden ist.

Unter diesen Voraussetzungen reduziert sich Gl. (114) auf

$$(120) \quad \frac{\partial f}{\partial s} = \frac{1}{\lambda_0} J(f f_1),$$

und die Bahnen  $S$  werden mit Richtung versehene Gerade. Wir nehmen an, daß der betrachtete Raum allseitig begrenzt sei und rechnen die Bogenlänge  $s$  von der Stelle  $x_0, y_0, z_0$  der Begrenzung aus, an der die betreffende gerichtete Gerade beginnt.

Setzt man nun (119) in (120) ein, so ergeben sich folgende Differentialgleichungen für die Bestimmung der Funktionen  $f^{(0)}, f^{(1)}, \dots, f^{(i)}, \dots$

$$(121) \quad \frac{\partial f^{(0)}}{\partial s} = 0,$$

$$(122) \quad \begin{cases} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial s} = J(f^{(0)} f_1^{(0)}) = R_1(x, y, z, \xi, \eta, \zeta), \\ \frac{\partial f^{(2)}}{\partial s} = J(f^{(0)} f_1^{(1)} + f^{(1)} f_1^{(0)}) = R_2(x, y, z, \xi, \eta, \zeta), \\ \dots \dots \dots \\ \frac{\partial f^{(i)}}{\partial s} = R_i(x, y, z, \xi, \eta, \zeta). \end{cases}$$

Aus (121) findet man:

$$(123) \quad f^{(0)} = f'(x_0, y_0, z_0) = \frac{1}{e^s} K'(x_0, y_0, z_0)$$

für alle Werte von  $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ . In erster Näherung, d. h. unter völliger Vernachlässigung von Stößen zwischen Molekülen untereinander, erhält man also den Wert von  $f$  für eine beliebige Stelle  $x, y, z$  im Gase und für beliebige Werte von  $\xi, \eta, \zeta$ , indem man von der betreffenden Stelle aus die durch  $\xi, \eta, \zeta$  gegebene Richtung in entgegengesetztem Sinne verfolgt und denjenigen Wert  $f(x_0, y_0, z_0)$  einsetzt, der an der zuerst getroffenen Wandstelle gilt. Das ist die schon in der Einleitung erwähnte Näherung, die Smoluchowski seinen Betrachtungen zugrunde gelegt hat.

Ist  $f^{(0)}$  auf diese Weise bestimmt, so läßt sich  $J(f^{(0)} f_1^{(0)})$  für jedes  $x, y, z$  durch Quadraturen berechnen, wenn das Kraftgesetz der Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen bekannt ist.  $J(f^{(0)} f_1^{(0)})$  stellt also dann eine bekannte Funktion  $R_1$  von  $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$  dar. Auf Grund der ersten Gleichung

(122) läßt sich dann  $f^{(1)}$  durch eine weitere Quadratur bestimmen:

$$(124) \quad f^{(1)} = \int_0^s R_1 ds,$$

wiederum für alle Stellen des Raums und alle Werte von  $\xi, \eta, \zeta$ . Die Integration in (124) ist so zu verstehen, daß sie auf einer festen, aber beliebig gewählten Geraden von der Berandung bis zu dem betrachteten Punkte zu erstrecken ist.

In derselben Weise fortfahrend, findet man:

$$(125) \quad f^{(i)} = \int_0^s R_i ds \quad i = 1, 2, 3 \dots$$

Damit ist die Lösung unseres Problems für den zunächst betrachteten Spezialfall auf Quadraturen zurückgeführt; wir haben aber an der Lösung noch diejenigen Ergänzungen anzubringen, die sich daraus ergeben, daß  $\bar{K}'$  im allgemeinen nicht explizit gegeben ist, sondern noch von der Verteilungsfunktion (d. h. also von  $f$  bzw.  $\bar{K}$ ) in den auf die Wand zu führenden Richtungen und von den Eigenschaften der Wand selbst abhängt. Diesen Zusammenhang müssen wir nunmehr formulieren.

In einer konsequent molekulartheoretischen Darstellung müßten die Eigenschaften der Wand aus der Wechselwirkung zwischen den Gas- und den Wandmolekülen abgeleitet werden, wobei ein bestimmtes Bild über die Struktur der Wand zu grunde zu legen wäre; alle auftretenden Koeffizienten wären dann durch molekulare Größen bestimmt, wie der Reibungs- oder Wärmeleitfähigkeitskoeffizient in der Gastheorie selbst. Einen erfolgreichen Vorstoß in dieser Richtung hat Baule<sup>1)</sup> ausgeführt, indem er von einer Gitterstruktur der festen Wand ausgeht; meist begnügt man sich jedoch damit, im Anschluß an Maxwell die Wandeigenschaften durch phänomenologische Koeffizienten zu charakterisieren. Da es noch kaum möglich sein dürfte, die Wandeigenschaften in hinlänglich allgemeiner Weise auf molekulartheoretischer Grundlage festzulegen, wollen

1) B. Baule, Ann. d. Phys. 44. S. 145. 1914.

Annalen der Physik. 5. Folge. 6.

wir hier die Wand in möglichst allgemeiner Form durch phänomenologische Ansätze kennzeichnen; es kann dann immer noch späterer Untersuchung vorbehalten bleiben, wie die auftretenden Funktionen bzw. Koeffizienten molekular zu deuten sind.

Die Zahl von Molekülen, die in der Zeit  $dt$  im Öffnungswinkel  $d\Omega$  auf das Flächenelement  $do$  fallen und eine Geschwindigkeit zwischen  $c$  und  $c + dc$  haben, werde analog (117) mit

$$(126) \quad d\bar{n} = -\bar{K}(c, \vartheta, \varphi) \cos \vartheta d\Omega dc do dt; \quad \begin{matrix} \frac{\pi}{2} \leq \vartheta \leq \pi \\ 0 \leq \varphi < 2\pi \end{matrix}$$

bezeichnet. Insgesamt fallen also

$$(127) \quad \bar{n} = - \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{\infty} \bar{K}(c, \vartheta, \varphi) \cos \vartheta \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dc$$

Moleküle in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit. Von den  $d\bar{n}$  Molekülen (126) möge ein Teil  $\varrho$  reflektiert und ein Teil  $(1-\varrho)$  „absorbiert“ werden; dabei verstehen wir unter absorbierten Molekülen solche, die erst nach zahlreichen Stößen mit Wandmolekülen wieder in den Gasraum gelangen und deren Austrittsgeschwindigkeit daher nicht mehr von der Geschwindigkeit beim ersten Auftreffen auf die Wand, sondern nur von der Beschaffenheit und Temperatur der letzteren abhängt.<sup>1)</sup>

Da die Reflexion im allgemeinen nicht regulär zu sein braucht, wollen wir den allgemeinsten Fall zugrunde legen und annehmen, daß die  $d\bar{n}$  Moleküle (126) durch Reflexion nach einem beliebigen Gesetz auf alle möglichen Richtungen verteilt werden, und daß dabei auch Geschwindigkeitsänderungen auftreten. Wir verstehen demgemäß unter  $d\bar{n}(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi')$

1) Aus der Untersuchung von Baule (a. a. O.) geht hervor, daß die Unterscheidung von „reflektierten“ und „absorbierten“ Molekülen streng genommen nicht ausreicht, sondern man muß Gruppen von Molekülen unterscheiden, die 1, 2, 3, ... Reflexionen mit Wandmolekülen erfahren; da aber der Einfluß der ursprünglichen Geschwindigkeit schon nach sehr wenigen Stößen verloren geht, stellt die Unterscheidung von den zwei genannten Gruppen eine ausreichende Annäherung dar.

diejenigen von den  $d\bar{n}$  Molekülen, die nach der Reflexion die Geschwindigkeit  $c', \vartheta', \varphi'$  haben, und setzen<sup>1)</sup>:

$$(128) \quad \left\{ \begin{array}{l} d\bar{n}(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') = d\bar{n} \cdot r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \cos \vartheta' d\Omega' dc'; \\ \qquad \qquad \qquad 0 \leq \vartheta' \leq \frac{\pi}{2}, \\ \qquad \qquad \qquad 0 \leq \varphi' < 2\pi \end{array} \right.$$

wo  $r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi')$  eine Funktion ist, die für die Reflexionseigenschaften der Wand an der betreffenden Stelle charakteristisch ist. Der Bruchteil von den Molekülen  $d\bar{n}$ , der reflektiert wird, ist also gegeben durch

$$(129) \quad d\bar{n}_r = d\bar{n} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \cos \vartheta' d\Omega' dc',$$

und der Reflexionskoeffizient  $\varrho$  wird

$$(130) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varrho = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \cos \vartheta' d\Omega' dc' \\ = \varrho(c, \vartheta, \varphi); \end{array} \right.$$

er ist im allgemeinen noch abhängig von  $c, \vartheta, \varphi$ .

Die Zahl der insgesamt pro Flächen- und Zeiteinheit reflektierten Moleküle ergibt sich zu

$$(131) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{n}_r = \frac{1}{d\vartheta dt} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} \varrho d\bar{n} \\ = - \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \bar{K}(c, \vartheta, \varphi) \\ \cdot \cos \vartheta \cos \vartheta' d\Omega dc d\Omega' dc', \end{array} \right.$$

1) Man vgl. die analogen Betrachtungen bei P. Clausing, (Ann. d. Phys. [5] 4. S. 533. 1930), die aber — wie aus der Darstellung im Text hervorgeht — nicht vollständig sind; es fehlt eine unserer Gleichung (138) analoge Beziehung und daher auch die entscheidende Grenzbedingung (142). Außerdem ist zu beachten, daß unsere Definitionen sich aus dem früher genannten Grunde (vgl. S. 239) durch den Faktor  $\cos \vartheta$  von den Clausing'schen unterscheiden.

und daher die Zahl der insgesamt absorbierten zu

$$(132) \quad \bar{n}_a = \frac{1}{do dt} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{\infty} (1 - \varrho) d\vartheta d\varphi d\varrho = \bar{n} - \bar{n}_r.$$

Liegt reguläre Reflexion vor, so wird  $r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi')$  eine unstetige Funktion

$$(133) \quad \begin{cases} r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') = 0 \text{ außer für} \\ c' = c, \vartheta' = \pi - \vartheta, \varphi' = \varphi, \end{cases}$$

die an der ausgezeichneten Stelle der Art unendlich wird, daß das Integral (130) und damit auch  $\varrho \leq 1$  endlich bleibt.

Nunmehr betrachten wir diejenigen Moleküle, die das Oberflächenelement  $do$  in der Zeit  $dt$  im Öffnungskegel  $d\Omega'$  verlassen und dem Bereich  $c'$  bis  $c' + dc'$  angehören; ihre Zahl sei

$$(134) \quad \begin{cases} d\bar{n}' = \bar{K}(c', \vartheta', \varphi') \cos \vartheta' d\Omega' dc' do dt; & 0 \leq \vartheta' \leq \frac{\pi}{2} \\ & 0 \leq \varphi' < 2\pi \end{cases}$$

in Übereinstimmung mit (117).

Diese  $d\bar{n}'$  Moleküle (134) bestehen ebenfalls zum Teil aus solchen, die reflektiert sind, zum Teil aus solchen, die Absorption erfahren haben und emittiert werden; wir setzen daher

$$(135) \quad d\bar{n}' = d\bar{n}'_r + d\bar{n}'_e.$$

Nach (128) und (126) ergibt sich

$$(136) \quad \begin{cases} d\bar{n}'_r = -\cos \vartheta' d\Omega' dc' do dt \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{\infty} \bar{K}(c, \vartheta, \varphi) \\ \cdot r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \cos \vartheta d\Omega dc \end{cases}$$

und es ist natürlich gemäß (131)

$$(137) \quad \bar{n}'_r = \frac{1}{do dt} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} d\bar{n}'_r = \frac{1}{do dt} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{\infty} d\bar{n}_r = \bar{n}_r.$$

Die absorbierten Moleküle werden im allgemeinsten Falle nicht nach dem Kosinusgesetz emittiert werden.<sup>1)</sup> Wir wollen annehmen, daß von den insgesamt  $\bar{n}_a$  absorbierten Molekülen

$$(138) \quad d\bar{n}'_e = \bar{n}_a \cdot e(c', \vartheta', \varphi') \cos \vartheta' d\Omega' dc' do dt$$

1) Über die empirische Gültigkeit des Kosinusgesetzes vgl. man die Literaturzusammenstellung bei P. Clausing, Ann. d. Phys. [5] 4, S. 533, 1930.

vom Oberflächenelement  $do$  in der Zeit  $dt$  im Öffnungskegel  $d\Omega'$  und im Geschwindigkeitsbereich  $c'$  bis  $c' + dc'$  emittiert werden. Sofern keine Moleküle dauernd absorbiert bleiben, was wir ausschließen wollen<sup>1)</sup>, muß

$$(139) \quad \frac{1}{do dt} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} d\bar{n}'_e = \bar{n}_a$$

sein, also die Beziehung

$$(140) \quad \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} e(c', \vartheta', \varphi') \cos \vartheta' d\Omega' dc' = 1$$

erfüllt sein. Hängt die Funktion  $e$ , die den Emissionscharakter der Begrenzung festlegt, nicht von  $\varphi'$  und  $\vartheta'$  ab, so ist das Kosinusgesetz erfüllt. Gilt für die emittierten Moleküle das Maxwellsche Gesetz, so hat man

$$(141) \quad e(c', \vartheta', \varphi') = \frac{m_0^3}{2\pi k^2 T^2} e^{-\frac{m_0}{2kT} c'^2} c'^3$$

zu setzen; dabei sind die Konstanten schon so bestimmt, daß der Bedingung (140) genügt ist. Die Angaben  $c', \vartheta', \varphi'$  sind relativ zu dem betreffenden Oberflächenelement zu verstehen unter  $T$  seine Temperatur.

Nunmehr sind wir in der Lage, die Grenzbedingung zu formulieren; sie ergibt sich, indem man die Gleichungen (134), (136) und (138) in (135) einsetzt, und lautet daher

$$(142) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{K}(c', \vartheta', \varphi') = - \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} \bar{K}(c, \vartheta, \varphi) r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \\ \quad \cdot \cos \vartheta d\Omega dc + \bar{n}_a \cdot e(c', \vartheta', \varphi'), \end{array} \right.$$

wobei  $\bar{n}_a$  durch (132) gegeben ist. Man bestätigt leicht, daß unter der Voraussetzung (140) die Gesamtzahl  $\bar{n}'$  der Moleküle, die pro Zeit- und Flächeneinheit die Wand verlassen,

$$(143) \quad \bar{n}' = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} \bar{K}(c', \vartheta', \varphi') \cos \vartheta' d\Omega' dc' = \bar{n}$$

ist, wie es sein soll.

1) Für stationäre Probleme ergibt sich die Bedingung (139) schon aus der Forderung der Stationarität.

Ist ein Teil der Begrenzung bewegt, so sind die Angaben  $c, \vartheta, \varphi$  und  $c', \vartheta', \varphi'$  in der Grenzbedingung (142) [wie auch in allen Gleichungen (126) bis (141)] auf ein Koordinatensystem zu beziehen, das relativ zu dem betrachteten Oberflächen-element ruht.

Die von Maxwell eingeführten, häufig benutzten Grenzbedingungen besagen, daß von einer bestimmten Gruppe von Molekülen, etwa den  $d\bar{n}$  Molekülen (126), der Bruchteil  $\varrho$  regulär reflektiert und der Bruchteil  $(1 - \varrho)$  absorbiert und dann ohne Vorzugsrichtungen nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz emittiert wird; dabei soll  $\varrho$  vom Einfallswinkel unabhängig sein. Unter diesen Annahmen vereinfacht sich unsere Gleichung (142) gemäß (133) zu

$$(144) \quad \bar{K}(c', \vartheta', \varphi') = \varrho \bar{K}(c, (\pi - \vartheta), \varphi) + \bar{n}_a e(c', \vartheta', \varphi'),$$

wo jetzt

$$(145) \quad \bar{n}_a = - (1 - \varrho) \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{\infty} \bar{K}(c, \vartheta, \varphi) \cos \vartheta d\Omega dc$$

ist, und  $e(c', \vartheta', \varphi')$  den speziellen Wert (141) hat.

Aus der Grenzbedingung für die Intensität  $K$  erhält man diejenige für die Verteilungsfunktion  $f$ , indem man von der Substitution (118) Gebrauch macht:

$$(146) \quad \left\{ \begin{array}{l} f(c', \vartheta', \varphi') = - \frac{1}{c'^3} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{\infty} f(c, \vartheta, \varphi) r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \\ \quad \cdot c^3 \cos \vartheta d\Omega dc + n_a \frac{e(c', \vartheta', \varphi')}{c'^3}. \end{array} \right.$$

Wir haben nunmehr anzugeben, wie unser Lösungsverfahren zu ergänzen ist, wenn  $\bar{K}(c', \vartheta', \varphi')$  nicht explizit gegeben ist, sondern statt dessen die Funktionen  $r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi')$  und  $e(c', \vartheta', \varphi')$  bekannt sind und der Grenzbedingung genügt werden muß.

Setzt man die Reihe (119) in (142) ein, so ergibt sich eine gleichlautende Forderung für jede der Teilfunktionen  $f^{(i)}$ . Wir gehen zunächst auf die Bestimmung von  $f^{(0)}$  ein.

Da nach (123)  $f^{(0)}$  im Inneren explizit durch die Werte von  $f^{(0)}$  an der Begrenzung gegeben ist, reduziert sich die

Aufgabe in dieser Näherung auf die Erfüllung der Grenzbedingung. Denkt man sich (142) für  $f^{(0)}$  geschrieben und auch  $n_s$  nach (132) durch  $f^{(0)}$  ausgedrückt, so ergibt sich eine homogene lineare Integralgleichung für  $f^{(0)}$ , die wir in der Form

$$(147) \quad \left\{ \begin{array}{l} f^{(0)}(c', \vartheta', \varphi') + \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{\infty} \mathbf{K}(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \\ \cdot f^{(0)}(c, \vartheta, \varphi) c^3 \cos \vartheta \, d\Omega \, dc = 0 \end{array} \right.$$

schreiben können, wenn

$$(148) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{K}(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \\ = \frac{1}{c^3} (r(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') + e(c, \vartheta, \varphi)(1 - \varrho(c, \vartheta, \varphi))) \end{array} \right.$$

gesetzt wird.

Was die weiteren Näherungen  $f^{(i)}$  betrifft, so ist zu bemerken, daß sie gemäß (125) so bestimmt sind, daß

$$(149) \quad f^{(i)}(c', \vartheta', \varphi') = 0$$

und im allgemeinen

$$(150) \quad f^{(i)}(c, \vartheta, \varphi) \neq 0$$

ist; sie genügen daher der Grenzbedingung noch nicht. Nun kann man aber auf den rechten Seiten von (125) noch willkürliche Funktionen von  $x_0, y_0, z_0, c', \vartheta', \varphi'$  hinzufügen, ohne daß sie aufhören Lösungen von (122) zu sein, da ja auf einer gegebenen Geraden  $S$  ihr Anfangspunkt und ihre Richtung konstant sind. Wir setzen daher, um die Lösung passend zu ergänzen,

$$(151) \quad F^{(i)} = f^{(i)} + \bar{f}^{*(i)}$$

und bestimmen nun die Zusatzfunktion  $f^{*(i)}$ , die noch von  $x_0, y_0, z_0, c', \vartheta', \varphi'$  abhängt, so, daß  $F^{(i)}$  der Grenzbedingung (142) genügt. Setzt man nun (151) in (142) ein und berücksichtigt (149), so ergibt sich für  $f^{*(i)}$  die inhomogene lineare Integralgleichung

$$(152) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{f}^{*(i)}(c', \vartheta', \varphi') + \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{\infty} \mathbf{K}(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \\ \cdot \bar{f}^{*(i)}(c, \vartheta, \varphi) c^3 \cos \vartheta \, d\Omega \, dc = \bar{f}^{(i)}(c', \vartheta', \varphi'), \end{array} \right.$$

wobei

$$(153) \quad \left\{ \begin{array}{l} g^{(i)}(c', \vartheta', \varphi') = - \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{\infty} \mathbf{K}(c, \vartheta, \varphi, c', \vartheta', \varphi') \\ \cdot f^{(i)}(c, \vartheta, \varphi) c^3 \cos \vartheta \, d\Omega \, dc \end{array} \right.$$

gesetzt ist.

Es ist zu bemerken, daß (147) und (152) noch nicht lineare Integralgleichungen von der gewöhnlich betrachteten Form sind; denn die Variable  $\vartheta'$  läuft über einen anderen Bereich als  $\vartheta$ , auch hängen die auftretenden Funktionen noch von  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$  ab, und diese Abhängigkeit ist in unseren Gleichungen nicht explizit formuliert. Wir werden an anderer Stelle die Gleichungen weiter behandeln und zeigen, daß sie sich auf die Auflösung einer linearen Integralgleichung zweiter Art und iterierte Quadraturen zurückführen lassen und daher als prinzipiell auflösbar angesehen werden können. Auch werden wir für einige einfache Fälle unsere Methode in erster Näherung und — bis zu einem gewissen Grade — auch in zweiter Näherung durchführen. —

Wir wollen nun noch kurz auf den allgemeinen Fall eingehen, daß die äußeren Kräfte nicht verschwinden, und daß auch der Zustand nicht als stationär vorausgesetzt wird, so daß wir auf die Fundamentalgleichung in der Form (114) zurückgreifen müssen.

Das äußere Kraftfeld bewirkt, daß die ungestörten Bahnen der Moleküle nicht mehr geradlinig sind; das Problem wird dadurch völlig analog der Aufgabe, das Strahlungsfeld in einem inhomogenen, dispergierenden Medium zu berechnen. Wir verweisen daher auch für die folgenden Rechnungen auf die früher durchgeführte Behandlung des betreffenden Falles in der Strahlungstheorie.<sup>1)</sup>

Wir wollen annehmen, daß die rein mechanische Aufgabe, die Bewegung eines einzelnen Moleküls im vorgegebenen (von der Zeit unabhängigen) Kraftfeld zu bestimmen, gelöst sei. Wir setzen aber zur Vereinfachung voraus, das Kraftfeld sei so beschaffen, daß es im Inneren des betrachteten Raumes keine geschlossenen Bahnkurven gibt. Jede Kurve  $S$  beginnt und endet dann an einem Punkt der Begrenzung und ist samt

1) G. Jaffé, II. § 6.

ihrem Durchlaufungssinn durch die Lage ihres Anfangspunktes  $x_0, y_0, z_0$  und die dort geltende Anfangsgeschwindigkeit  $c', \vartheta', \varphi'$  charakterisiert.<sup>1)</sup> Wir zählen die Bogenlänge  $s$  wieder von diesem Anfangspunkt aus und setzen voraus, daß  $c(s)$ , d. h. die Geschwindigkeit in der Bahnrichtung als Funktion von  $s$ , ermittelt sei.

Gehen wir nun mit dem Ansatz (119) in die Gl. (114) hinein, so erhalten wir folgende Differentialgleichungen

$$(154) \quad \bar{D}(f^{(0)}) = 0$$

und

$$(155) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{D}(f^{(1)}) = J(f^{(0)} f_1^{(0)}) = R_1(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) \\ \bar{D}(f^{(2)}) = J(f^{(0)} f_1^{(1)} + f^{(1)} f_1^{(0)}) = R_2(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) \\ \vdots \\ \bar{D}(f^{(i)}) = R_i(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t). \end{array} \right.$$

Wir lösen nun wieder unser System von Gleichungen zuerst unter der Annahme, daß an jeder Stelle der Begrenzung der Wert von  $f$  für die ins Innere weisenden Richtungen und für alle Zeiten explizit gegeben sei, etwa in der Form

$$(156) \quad \left\{ \begin{array}{l} f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) = f(x_0, y_0, z_0, \xi, \eta, \zeta, t), \\ \text{für } x = x_0, y = y_0, z = z_0, 0 \leq \vartheta' \leq \frac{\pi}{2}. \end{array} \right.$$

Damit die Lösung eindeutig wird, muß noch ein Anfangszustand, etwa für  $t = 0$ , vorgeschrieben sein. Wir denken uns diesen Anfangszustand in der Weise charakterisiert, daß für  $t = 0$  längs jeder Bahnkurve  $S$  die Zahl der Moleküle, die diese Kurve durchlaufen (bzw. bei Abwesenheit von Stößen durchlaufen würden), als Funktion von  $s$  bekannt sei; also in der Form

$$(157) \quad f_{t=0} = \varphi(s, \xi, \eta, \zeta), \quad \text{für alle } S.$$

Längs einer bestimmten Kurve  $S$  sind die Geschwindigkeitskomponenten  $\xi, \eta, \zeta$  natürlich nicht unabhängig veränderlich, sondern haben überall die Werte, die sie haben müssen, damit die betreffende Kurve durchlaufen wird; da aber die Bahnkurve selbst noch völlig beliebig ist, umfaßt die Darstellung (157) eine Angabe von  $f$  für alle  $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ , und kann umgekehrt hergeleitet werden, wenn  $f$  als Funktion dieser Variablen gegeben ist.

1)  $\xi, \eta, \zeta$  sind gegen das stets benutzte feste Koordinatensystem gezählt,  $c', \vartheta', \varphi'$  in der früher (S. 239 und 246) festgesetzten Weise.

Wir wenden uns nun zunächst der Integration der Gl. (154) zu, und gehen dabei folgendermaßen vor. Soll  $f^{(0)}$  für irgendwelche Werte  $x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t$  berechnet werden, so muß zuerst die Bahnkurve  $S$  bestimmt werden, die durch  $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$  gegeben ist; ihr Anfangspunkt sei  $x_0, y_0, z_0$ . Dann bilden wir die „retardiert“ berechneten Größen

$$(158) \quad \left\{ \begin{array}{l} [f]_0 = f\left(x_0, y_0, z_0, \xi - \int_0^s \frac{X}{c(s)} ds, \eta - \int_0^s \frac{Y}{c(s)} ds, \right. \\ \left. \xi - \int_0^s \frac{Z}{c(s)} ds, t - \int_0^s \frac{ds}{c(s)} \right) \end{array} \right.$$

und

$$(159) \quad [f]_t = \varphi\left(s_t, \xi - \int_{s_t}^s \frac{X}{c(s)} ds, \eta - \int_{s_t}^s \frac{Y}{c(s)} ds, \zeta - \int_{s_t}^s \frac{Z}{c(s)} ds\right);$$

dabei ist  $s_t$  derjenige Punkt auf  $S$ , von dem aus die Moleküle in der Zeit  $t$  zu dem Punkte  $x, y, z$  mit dem Parameterwert  $s$  gelangen; d. h. es ist  $s_t$  durch

$$(160) \quad t = \int_{s_t}^s \frac{ds}{c(s)}$$

definiert.<sup>1)</sup> Nach bekannten Regeln ist

$$(161) \quad \frac{\partial s_t}{\partial s} = \frac{c(s_t)}{c(s)}, \quad \frac{\partial s_t}{\partial t} = -c(s_t).$$

Wir behaupten nun

$$(162) \quad f^{(0)}(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) = [f]_0 + [f]_t, \quad \text{für alle } S,$$

sei die gesuchte Lösung. In der Tat überzeugt man sich unter Berücksichtigung der Definitionsgleichungen (158) und (159) und der Rechenregeln (161), daß (162) der Differentialgleichung (154) genügt. Ferner reduziert sich (162) für  $s = 0$  auf

$$(163) \quad f^{(0)}(x_0, y_0, z_0, \xi, \eta, \zeta, t) = f(x_0, y_0, z_0, \xi, \eta, \zeta, t)$$

und für  $t = 0$  auf

$$(164) \quad \underline{f^{(0)}(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, 0) = \varphi(s, \xi, \eta, \zeta)},$$

1) Man vgl. G. Jaffé II. S. 477.

wenn die Funktionen  $\varphi$  und  $f$  noch folgenden, zulässigen Festsetzungen unterworfen wurden<sup>1)</sup>

$$(165) \quad \varphi(w, \xi, \eta, \zeta) = 0 \quad \text{für } w < 0.$$

$$(166) \quad f(x_0, y_0, z_0, \xi, \eta, \zeta, w) = 0$$

Für die Behandlung der weiteren Näherungen ist zu beachten, daß die rechte Seite  $R_i$  jeder einzelnen Gleichung (155) als bekannte Funktion ihrer Argumente anzusehen ist, wenn die  $(i-1)$  ersten Näherungen durchgeführt sind. Es bezeichne  $s$  wie bisher den Aufpunkt,  $s=0$  den Anfangspunkt von  $S$  und der Punkt  $x_1, y_1, z_1$  einen beliebigen Punkt auf  $S$  (zwischen 0 und  $s$ ) mit den Parameterwerte  $s_1$ .

Definieren wir nun wieder die retardierten Größen

$$(167) \quad \left\{ \begin{array}{l} [R_i]_1 = R_i \left( x_1, y_1, z_1, \xi - \int_{s_1}^s \frac{X}{c(s)} ds, \eta - \int_{s_1}^s \frac{Y}{c(s)} ds, \right. \\ \left. \zeta - \int_{s_1}^s \frac{Z}{c(s)} ds, t - \int_{s_1}^s \frac{ds}{c(s)} \right), \end{array} \right.$$

so ist

$$(168) \quad f^{(i)}(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t) = \int_0^s [R_i]_1 ds_1, \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

die gesuchte Lösung. Denn sie genügt der letzten Gleichung (155), reduziert sich für  $s=0$  auf 0 und auch für  $t=0$  auf 0, wenn wiederum festgesetzt wird

$$(169) \quad f^{(i)}(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, w) = 0 \quad \text{für } w < 0 \text{ und } i = 1, 2, 3, \dots$$

Damit ist die Integration für die zunächst vorausgesetzte Form der Randbedingungen durchgeführt. Sollen wieder die Reflexions- und Streungseigenschaften der Wand eingeführt werden, so bleiben die sämtlichen Gleichungen (126) bis (141) und daher auch die Randbedingung (142) gültig, denn sie enthalten alle nur Aussagen, die sich auf einen bestimmten Zeitpunkt beziehen. Allerdings wird dabei vorausgesetzt, daß die Vorgänge in der Oberfläche — also insbesondere auch die Absorption und Re-emission — in Zeiten erfolgen, die klein sind gegen die Zeiten, in denen sich der Zustand im Gasraum merklich

1) Man vgl. hierzu die völlig analogen Betrachtungen II. S. 463.

ändert. Die Lösung (162), (168) kann also wiederum durch Behandlung der Integralgleichungen (147) und (152) ergänzt werden, wobei natürlich die Zusatzfunktionen  $f^{*(i)}$  auch retardiert zu nehmen sind. Wir glauben darauf nicht näher eingehen zu müssen, da solche nicht-stationären Probleme praktisch kaum in Betracht kommen dürften. Es schien aber von Bedeutung, zu zeigen, daß unser Verfahren auch auf die Fundamentalgleichung in ihrer allgemeinsten Form anwendbar ist.

Die Frage der Konvergenz bleibt, wie übrigens auch bei dem Hilbertschen Verfahren, ungeklärt. Es läßt sich aber aus physikalischen Überlegungen schließen, daß unser Verfahren schnell konvergieren dürfte, wenn die mittlere freie Weglänge mindestens von der Größenordnung der linearen Abmessungen des Gefäßes ist. Die einzelnen Teilfunktionen  $f^{(i)}$  haben nämlich eine anschauliche Bedeutung. Die erste Näherung  $f^{(0)}$  stellt die Moleküle dar, die direkt von der Wand kommen oder im Anfangszustand sich gerade an der betrachteten Stelle befinden, (Gl. (123) und (162)); wir wollen sie die Gruppe 1 nennen. Allgemein mögen Moleküle, die seit dem Verlassen der Wand  $n$  Stoße erfahren haben, zur Gruppe  $n$  gerechnet werden. Die zweite Näherung  $f^{(1)}$  fügt diejenigen Moleküle hinzu, die durch Stoß zwischen zwei Molekülen der Gruppe 1 in die betreffende Richtung gelangen (man vgl. die ersten Gl. (122) und (155)). Die dritte Näherung berücksichtigt Stoße zwischen Molekülen der Gruppen 1 und 2 (man vgl. die zweiten Gl. (122) und (155)) usf. Ist nun die mittlere freie Weglänge vergleichbar mit den linearen Abmessungen des Gefäßes, so ist ein Stoß mit der Wand sehr viel wahrscheinlicher, als ein Stoß zwischen zwei Molekülen, und die Zahl von Molekülen, die sich in den Gruppen 1, 2, ... befinden, wird sehr schnell abnehmen.<sup>1)</sup>

Gießen, im Juni 1930.

1) Man vgl. auch hierzu das Analogon aus der Strahlungstheorie II. S. 465.

(Eingegangen 8. Juni 1930)

*Über den Spannungseffekt bei Lösungen  
von Elektrolyten in Aceton<sup>1)</sup>*

*Von F. Bauer*

(Mit 8 Figuren)

**1. Bisherige Versuchsergebnisse**

M. Wien und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup> hatten gefunden, daß in wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte die Leitfähigkeit mit der Spannung wächst, und zwar in schwächeren Feldern proportional dem Quadrat der Feldstärke  $V^2$ , in stärkeren proportional  $A \cdot V^2 - B \cdot V^4$ .

Dieser „Spannungseffekt“ ist gering bei 1·1-wertigen Substanzen und steigt mit der Wertigkeit der Ionen schnell an. Je geringer die Konzentration ist, um so größer ist der Anfangsanstieg. Bei stärkeren Feldern wird der Anstieg der Kurve schnell schwächer, und zwar um so schneller, je größer die Verdünnung ist, so daß sich die Kurven für verschiedene Konzentrationen schneiden.

Bei sehr hohen Feldern wird die Zunahme der Leitfähigkeit immer langsamer, um schließlich einem Grenzwert zuzustreben. Dieser Grenzwert konnte jedoch nur bei sehr verdünnten Lösungen erreicht werden. Der „Grenzeffekt“ liegt um so höher, je höher die Wertigkeit der Ionen ist und je größer die Konzentration der Lösung ist. Die Größenordnung und die Abnahme des Grenzeffektes mit geringerer Konzentration ließ vermuten, daß der Grenzwert des Spannungseffektes

1) Auszug aus der Jenaer Dissertation 1930.

2) J. Malsch, Jenaer Dissertation 1924; J. Malsch u. M. Wien, Phys. Ztschr. 25, S. 559. 1924; M. Wien, Ann. d. Phys. 83, S. 327. 1927; Phys. Ztschr. 28, S. 834. 1927; Ann. d. Phys. 85, S. 795. 1928; Ann. d. Phys. [5] 1, S. 400. 1929; H. Possner u. M. Wien, Phys. Ztschr. 30, S. 161. 1929.

der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ( $\lambda_{\infty}$ ) entspräche.

Bei näherer Untersuchung<sup>1)</sup> erwies sich tatsächlich, daß der Grenzeffekt mit dem „Konzentrationseffekt“ (Änderung der Äquivalentleitfähigkeit mit Konzentration) Hand in Hand geht und daß, entsprechend dem Schluß, den M. Wien aus seinen Versuchen gezogen hatte, für sehr starke Felder die Ionen dieselbe Beweglichkeit erhalten, wie für unendliche Verdünnung.

#### Theorie von Debye-Onsager und M. Blumentritt

Die genannten experimentellen Erscheinungen stehen in engem Zusammenhang mit der Debye'schen Theorie der starken Elektrolyte.<sup>2)</sup> Der Anstieg der Leitfähigkeit läßt sich nach M. Blumentritt<sup>3)</sup> durch folgende Formel darstellen:

$$\Delta \lambda = A X^2 (1 - \mathfrak{B} X^2);$$

darin sind die Koeffizienten:

$$A = 6,61 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot (z_1 + z_2)^{1,5} \cdot q^{2,5}}{T^{2,5} \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{\eta} \cdot f_1 \cdot (1 - q)^3} \cdot K_1 + 6,3 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{z_1 + z_2} \cdot q^{1,5} \cdot \sqrt{D}}{T^{1,5} \cdot \sqrt{\eta} \cdot (1 + \sqrt{q})^2 \cdot \lambda \cdot \xi}$$

$$K_1 = -0,2 \cdot \sqrt{q} + 0,075 + 0,15q - 0,025q^2$$

$$q = \frac{z_1 \cdot \eta_1 + z_2 \cdot \eta_2}{(z_1 + z_2)(\eta_1 + \eta_2)}$$

$$\mathfrak{B} = 1,09 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{D \cdot (z_1 + z_2) \cdot q \cdot K_2}{T \cdot \eta \cdot (1 - q)^2 \cdot K_1}$$

$$K_2 = -0,00558 + 0,06696 \cdot q + 0,10045 \cdot q^2 - 0,02232 \cdot q^3 + 0,00335 \cdot q^4 - 0,14286 \cdot q^{1,5}.$$

Hierin bedeuten:

$T$  die absolute Temperatur,

$D$  die Dielektrizitätskonstante,

$\eta$  die Äquivalentkonzentration pro Liter,

$z$  die Wertigkeit der Ionen,

1) M. Wien, Ann. d. Phys. [5] 1. S. 400. 1929.

2) P. Debye und E. Hückel, Phys. Ztschr. 24. S. 305. 1923.

3) M. Blumentritt, Ann. d. Phys. [5] 1. S. 195. 1929.

ρ ihre Reibungswiderstände bei unendlicher Verdünnung (d. h. die reziproken Werte der Beweglichkeiten),

$$f_1 = \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

$\lambda_\infty$  die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlich großer Verdünnung,

ξ die Viskosität des Lösungsmittels.

Schließlich konnten Debye und Falkenhagen<sup>1)</sup> zeigen, daß der gesamte Kurvenverlauf einschließlich des Grenzeffektes der Theorie entspricht. Die errechneten Zahlenwerte stimmten mit den experimentell ermittelten innerhalb der Fehlergrenze überein.

Aus den oben angeführten Formeln ergibt sich, daß neben der Wichtigkeit der Ionen und der Konzentration noch die Dielektrizitätskonstante und die Zähigkeit des Lösungsmittels eine Rolle spielen. Die Versuche wurden daher zur weiteren Prüfung der Theorie auf Lösungen in einem anderen Lösungsmittel mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante ausgedehnt, und zwar wurde als Lösungsmittel Aceton gewählt, weil dieses leicht rein zu erhalten ist, im reinen Zustande sehr wenig leitet und eine ungefähr viermal geringere Dielektrizitätskonstante besitzt als Wasser. Über diese Versuche, von denen schon ein Teil veröffentlicht ist, soll jetzt näher berichtet werden.

## 2. Versuchsanordnung

Die gesamten Messungen wurden mit der von J. Malsch und M. Wien<sup>2)</sup> beschriebenen Apparatur (Fig. 1) ausgeführt.

Ein aus Funkenstrecke, Kapazität und Selbstinduktion bestehender Schwingungskreis ist an einer Stelle in zwei kongruente Zweige gespalten, die einmal die zu vergleichenden Widerstände  $R_1$ ,  $R_2$  und weiter die auf die Barretteranordnung wirkenden Kopplungsspulen  $L_1$ ,  $L_2$  enthalten. Sobald die beiden Widerstände  $R_1$  und  $R_2$  einander gleich sind, wird von

1) P. Debye u. H. Falkenhagen, Phys. Ztschr. 29. S. 121, 401. 1928.

2) J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 305. 1927.

den Kopplungsspulen  $L_1$  und  $L_2$  die gleiche Energie (gleiche Kopplung vorausgesetzt) auf den Barretter übertragen und das Galvanometer zeigt keinen Ausschlag.

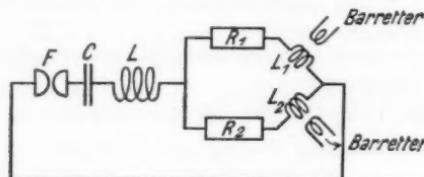


Fig. 1

Fig. 2 gibt die genaue Schaltung der gesamten Anordnung wieder. Der eine der beiden kongruenten Zweige des Schwingungskreises enthält zwei elektromagnetische Umschalter, die vom Ablesefernrohr aus betätigt werden und entweder das

#### Versuchsanordnung

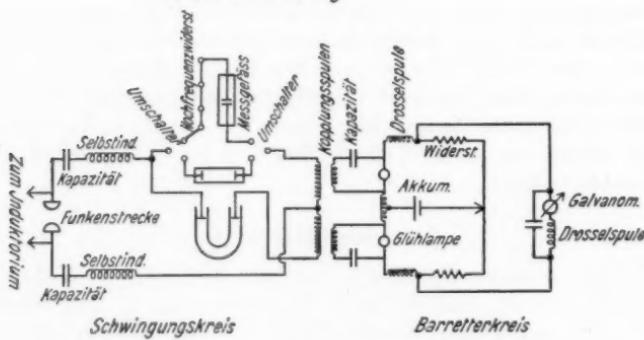


Fig. 2

Meßgefäß oder einen Vergleichswiderstand abwechselnd einschalten. Die Widerstandsverringerung im Meßgefäß wird kompensiert durch vorgelegte Hochfrequenzwiderstände.<sup>1)</sup> Die Spannungen an der Funkenstrecke wurden mittels eines großen Röntgeninduktors erzeugt (primäre Spule bis 60 Amp. be-

1) E. Schott, Jahrb. f. drahtlose Telegraphie 18. S. 103. 1921.

lastbar, Schlagweite etwa 50 cm). Betrieben wurde der Induktor mit Gleichstrom, und zwar wurde die Stromstärke mit Vorschaltwiderstand so eingestellt, daß beim Öffnen des Kreises gerade noch ein Funkenüberschlag erfolgte. Um das Überschlagspotential an der Funkenstrecke möglichst konstant zu halten, wurden die Elektroden zwecks Ionisierung mit einer Quecksilberquarzlampe beleuchtet oder mit einem Radiumpräparat bestrahlt.

Die Barretteranordnung war dieselbe wie bei J. Malsch und M. Wien.<sup>1)</sup> Die verwendeten Glühlampen wurden, wie dort beschrieben, durch Messen der Charakteristik ausgewählt. Die technische Ausführung einer Meßreihe ist in der erwähnten Arbeit genau beschrieben und kann hier übergegangen werden.

Bei kleinen Kapazitäten im Schwingungskreis, also geringen Energien, erwies sich das Ankoppeln des Meßkreises mit kleinen Kopplungsspulen als zu unempfindlich. Bei Verwendung größerer Windungszahlen wäre die Selbstinduktion des gesamten Kreises erhöht worden, was eine Änderung des Dekrementes zur Folge gehabt hätte. Deshalb wurde später an Stelle der magnetischen Kopplung galvanische Kopplung eingebaut, indem die Kopplungsspulen durch Hochfrequenzwiderstände ersetzt wurden. Diese ließen einmal eine beliebig feste Kopplung zu, ohne das Dekrement zu beeinflussen, und konnten außerdem immer entsprechend der Kapazität des Schwingungskreises ohne Schwierigkeiten ausgetauscht werden. Es war also damit die Möglichkeit gegeben, die Empfindlichkeit der Anordnung in einem beliebig großen Bereich zu variieren, jedoch war wegen anderer Fehlerquellen (Wärme wirkung) die Messung nicht genauer als 2 Promille.

### 3. Voruntersuchungen

#### a) Lösungs- und Leitvermögen des Aceton

Zu allen Messungen wurde Aceton verwendet, das uns die Universitätsklinikapotheke in genügender Reinheit lieferte; die Leitfähigkeit  $\kappa$  betrug durchschnittlich  $5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Um verschiedene Lösungen miteinander vergleichen zu können,

1) J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83, S. 307. 1927.

Annalen der Physik. 5. Folge. 6.

mußten sie in demselben Gefäß gemessen werden; da also die Widerstandskapazität konstant blieb und andererseits die Meßmethode auch gleiche Widerstände für verschiedene Lösungen verlangte, mußte die Leitfähigkeit  $\kappa$  konstant gehalten werden. Das bedingt aber, daß für verschiedene Salze die Konzentration verschieden war. Für die verschiedenen Versuchsbedingungen bewegte sich  $\kappa$  etwa zwischen 0,0004 und 0,00006, d. h. also, es konnten nur Salze untersucht werden, welche bis zu dieser Leitfähigkeit in Lösung gingen. Um eine dahin gehende Übersicht zu erhalten, wurde eine große Anzahl verschieden wertiger Salze in Aceton zu lösen versucht und die Leitfähigkeit  $\kappa$  ermittelt, die sich bestens erreichen ließ. Eine Auswahl der Ergebnisse gibt Tab. 1 wieder. Da nur die Größenordnung der zu erreichenden Leitfähigkeit wichtig war, erheben die Zahlwerte keinen Anspruch auf große Genauigkeit.

Tabelle 1

 $z_1 \cdot z_2$ 

| 1.1          | 1.2                                     | 1.3  | 1.4   |
|--------------|---|--|---|
| NaCl unlösl. | HgCl <sub>2</sub> 0,002                 | FeCl <sub>3</sub> 0,003                        | SnCl <sub>4</sub> 0,003                                       |
| KBr 0,00009  | ZnCl <sub>2</sub> 0,002                 | AlCl <sub>3</sub> 0,000007                     | K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] unlösl.                 |
| NaBr 0,0003  | CoCl <sub>2</sub> 0,002                 | Li[Fe(CN) <sub>6</sub> ] 0,000007              | H <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 0,000005                |
| KJ 0,03      | CdJ <sub>2</sub> 0,002                  | K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 0,000007 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 0,0002 |
| NaJ 0,03     | CdBr <sub>2</sub> 0,007                 |  |   |
|              | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,004 |  |   |
|              | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,004 |  |   |
|              | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,004 |  |   |
|              | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,002 |  |   |

 $z_1 \cdot z_2$ 

| 2.2                         | 2.3   | 2.4  |
|-----------------------------|---|--|
| SnSO <sub>4</sub> 0,000017  | Ca <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> 0,00001   | Sn(CO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0,0007         |
| NiSO <sub>4</sub> 0,00001   | Ba <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> unlöslich | Mn <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 0,00002   |
| ZnSO <sub>4</sub> unlöslich |   | Ca <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] unlöslich |
| FeSO <sub>4</sub> "         |   | Ba <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] unlöslich |
| CdSO <sub>4</sub> "         |   |  |

Die Tabelle zeigt, daß für die Untersuchung mit der vorgegebenen Apparatur nur die Salze mit den Wertigkeiten 1.1 und 1.2 in Frage kommen, da bei den übrigen die

$\kappa$ -Werte nicht genügend groß werden oder chemische Reaktionen eintreten, wie z. B. bei  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{FeCl}_3$ . Untersucht wurden also hauptsächlich die in der Tabelle angeführten 1·1- und 1·2-wertigen Salze.

### b) Der Einfluß von Wasserzusätzen

Aus der Luftfeuchtigkeit oder in Gestalt von Kristallwasser konnten leicht Wasserzusätze in die zu untersuchenden Lösungen gelangen. Um die Wirkung solcher Beimengungen zu untersuchen, wurde einmal dem reinen Aceton Wasser und dann dem reinen Wasser Aceton zugesetzt. Dabei ergab sich die folgende Tabelle:

| Aceton + % $\text{H}_2\text{O}$ | $\kappa$    | Wasser + % Aceton | $\kappa$    | Aceton + KJ + % $\text{H}_2\text{O}$ | $\kappa$ |
|---------------------------------|-------------|-------------------|-------------|--------------------------------------|----------|
| 0 %                             | 0,000 008 3 | 0 %               | 0,000 007 2 | 0 %                                  | 0,001 04 |
| etwa 1 %                        | 0,000 016 4 | etwa 1 %          | 0,000 008 0 | 2,0 %                                | 0,001 15 |
| 2,4 %                           | 0,000 067 2 | 4,7 %             | 0,000 035   | 4,8 %                                | 0,001 45 |
| 4,7 %                           | 0,000 115   | 9,0 %             | 0,000 058   | 9,1 %                                | 0,001 79 |
| 13,0 %                          | 0,000 149   | 23,0 %            | 0,000 122   | 13,0 %                               | 0,001 94 |
| 23,0 %                          | 0,000 165   | 37,0 %            | 0,000 160   | 16,7 %                               | 0,001 95 |
| 33,0 %                          | 0,000 176   | 50,0 %            | 0,000 175   | 23,1 %                               | 0,001 97 |
| —                               | —           | —                 | —           | 50 %                                 | 0,002    |

Die Leitfähigkeit  $\kappa$  des reinen Aceton zeigt schon bei geringem Wasserzusatz eine starke Zunahme; bedeutend kleiner ist die relative Zunahme der Leitfähigkeit bei Lösungen von Salzen wie sie untersucht wurden (vgl. Tabelle). Der Spannungseffekt wird glücklicherweise von Wasserzusätzen nicht merklich beeinflußt, wie die nachstehenden Messungen zeigen.

$$\text{KJ } \kappa = 0,0002.$$

Wasserzusatz: 0 Proz. 1 Proz. 2 Proz. 5 Proz. 10 Proz.  
Widerstand: 255  $\Omega$  264  $\Omega$  277  $\Omega$  308  $\Omega$  381  $\Omega$

| Funkenlänge<br>mm | $\Delta \lambda$ in Prozent |      |      |      |      |
|-------------------|-----------------------------|------|------|------|------|
|                   | 2                           | 4    | 6    | 8    | 10   |
| 2                 | 0,70                        | 0,66 | 0,72 | 0,80 | 0,75 |
| 4                 | 1,19                        | 1,17 | 1,24 | 1,23 | 1,02 |
| 6                 | 1,57                        | 1,52 | 1,65 | 1,49 | 1,41 |
| 8                 | 2,14                        | 2,08 | 2,15 | 2,06 | 1,92 |
| 10                | 2,64                        | 2,60 | 2,71 | 2,47 | 2,04 |
| 12                | 3,14                        | 3,11 | 3,24 | 2,88 | 2,53 |

Gemessen wurden die angeführten Werte in einem Gefäß ohne Diaphragma und mit großem Elektrodenabstand, um die zu berechnende Wärmekorrektion möglichst klein zu halten. Schwierigkeiten traten dadurch auf, daß durch die Wasserzusätze die Änderung der Leitfähigkeit  $\propto$  eine Dekrementsänderung verursachte. Die hierdurch bedingten Abweichungen des Spannungseffektes wurden erst bei 5 Proz. und mehr Wasserzusatz merklich (vgl. vorstehende Taballe), konnten also bei den untersuchten, sehr verdünnten Lösungen vernachlässigt werden, da der Kristallwassergehalt nur sehr gering und der Einfluß der Luftfeuchtigkeit ebenfalls verschwindend klein war. Bei großen Wasserzusätzen änderte sich außerdem die spezifische Wärme des Lösungsmittels, wodurch die Berechnung der Wärmekorrektion beeinflußt wurde. Für die untersuchten Lösungen war wegen des geringen Wassergehaltes auch diese Fehlerquelle unmerklich.

#### c) Bestimmung der Widerstandsänderung durch Erwärmung

Zur Ermittlung des Spannungseffektes mußte die durch Erwärmung des Elektrolyten bedingte Widerstandsänderung immer in Rechnung gesetzt werden. Die Wärmeänderung ist einerseits abhängig von den Dimensionen des Meßgefäßes und andererseits von der spezifischen Wärme und dem Temperaturkoeffizienten der Lösung. In demselben Gefäß ist also unter denselben Bedingungen der Versuchsanordnung die Wärmekorrektion proportional dem Temperaturkoeffizienten der untersuchten Elektrolyte, vorausgesetzt, daß bei hohen Feldstärken der gewöhnliche Temperaturkoeffizient erhalten bleibt. Ein Kriterium hierfür liefert die Untersuchung einer Lösung mit negativem Temperaturkoeffizienten. Es muß dann, wenn der Spannungseffekt klein gegenüber dem Wärmeeffekt ist, die Widerstandsänderung im entgegengesetzten Sinn erfolgen. Daß die gewöhnlichen Temperaturkoeffizienten tatsächlich erhalten bleiben, veranschaulicht Fig. 3. Dort sind die Messungen für  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CdJ}_2$  mit den Temperaturkoeffizienten + 0,41 Proz./Grad und - 0,42 Proz./Grad dargestellt. Bei den punktierten Kurven ist der Spannungseffekt überwiegend, während bei den ausgezeichneten Kurven der Spannungseffekt durch Vergrößern der Selbstinduktion weitgehend herabgesetzt ist. Die beiden

letztgenannten Kurven liegen, wie zu erwarten, symmetrisch zur Abszisse und zeigen damit deutlich, daß der gewöhnliche Temperaturkoeffizient auch bei Hochfrequenz erhalten bleibt.

Die genaue Ermittlung der Wärmewirkung geschah durch Eichung des benutzten Meßgefäßes mit einer wäßrigen Kochsalzlösung. Benutzt wurde das schon in früheren Arbeiten<sup>1)</sup>

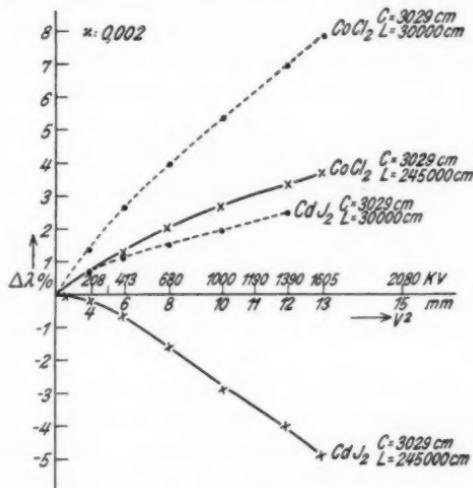


Fig. 3

erwähnte Gefäß VI. Eine wäßrige Kochsalzlösung von  $\alpha = 0,0004$  ergab bei der Messung das folgende Bild:

|                        | mm | $\Delta \lambda \%$ |                            |
|------------------------|----|---------------------|----------------------------|
| $C = 24400 \text{ cm}$ | 2  | 0,80                |                            |
| $L = 87700 \text{ mm}$ | 4  | 1,11                |                            |
| $R = 120 \Omega$       | 6  | 1,65                | $10 - 2 \text{ mm}$        |
|                        | 8  | 2,18                | $\Delta \lambda = 2,03 \%$ |
|                        | 10 | 2,83                |                            |

Diese 2,03 Proz. sind nun Spannungs + Wärmeeffekt. Der Spannungseffekt von NaCl in Abhängigkeit von der Feldstärke ist aus früheren Messungen bekannt; um ihn subtrahieren zu

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 83. S. 330. 1927.

können, muß nur die für diese Messungen in Betracht kommende Feldstärke ermittelt werden. Nach früheren Arbeiten<sup>1)</sup> ergibt sich dafür:

$$X = \frac{V \cdot 45,2}{0,23} = 1,96 V.$$

Das heißt also bei 10 mm Funkenstrecke ist eine Feldstärke von  $31,7 \cdot 1,96 = 62,2 \text{ KV/cm}$  vorhanden. Nach früheren Messungen<sup>2)</sup> beträgt dafür der Spannungseffekt 0,15 Proz. Wir erhalten also für den gesuchten Wärmeeffekt

$$\Delta \lambda_w = 2,03 - 0,15 = 1,88 \text{ Proz.}$$

Da die entwickelte Wärmemenge nun proportional  $C/2 V^2$  ist, ergibt sich für unsere Meßreihe folgende Tabelle:

| mm | $V_{\text{KV}}$ | $\Delta \lambda_w \%$ |
|----|-----------------|-----------------------|
| 2  | 63,5            | 0,12                  |
| 4  | 208             | 0,39                  |
| 6  | 413             | 0,78                  |
| 8  | 680             | 1,28                  |
| 10 | 1 000           | 1,88                  |

Aus der Proportionalität der Wärme mit der Kapazität des Schwingungskreises lassen sich diese Größen auch für die anderen Versuchsbedingungen errechnen. Diese für wäßrige Lösungen geltenden Werte können nach der folgenden Formel leicht auf Lösungen in Aceton umgerechnet werden:

$$\Delta \lambda_w = \frac{w_0 \cdot \alpha_1}{\sigma \cdot s \cdot \alpha_0} = \frac{w_0 \cdot \alpha_1}{0,52 \cdot 0,79 \cdot 2,26} = 1,1 \cdot w_0 \cdot \alpha_1.$$

Darin bedeutet:

Spez. Gewicht des Aceton:  $s = 0,79$

Spez. Wärme des Aceton:  $\sigma = 0,52$

Temp.-Koeff. des NaCl:  $\alpha_0 = 2,26$

Temp.-Koeff. d. Acetonlösg.:  $\alpha_1$

Wärmeänderung des NaCl:  $w_0$

#### Beispiel

Für  $\text{ZnCl}_2$ :  $\alpha = 0,0002$ ; Temp.-Koeff. + 1,03 Proz./Grad wurde gemessen mit  $C = 3000 \text{ cm}$  und  $L = 43600 \text{ cm}$ :

1) J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83, S. 321 u. 330. 1927.

2) J. Malsch u. M. Wien, Ann. d. Phys. 83, S. 313. 1927.

| mm | $\Delta R$ | %    | $-\Delta \lambda_w$ | $\Delta \lambda_v$ | $-0,15\%$ |
|----|------------|------|---------------------|--------------------|-----------|
| 2  | 1,06       | 0,43 | 0,018               | 0,41               | 0,26      |
| 4  | 2,47       | 1,02 | 0,047               | 0,97               | 0,82      |
| 6  | 4,15       | 1,75 | 0,113               | 1,64               | 1,49      |
| 8  | 6,31       | 2,71 | 0,186               | 2,59               | 2,44      |
| 10 | 8,36       | 3,64 | 0,275               | 3,36               | 3,21      |
| 12 | 10,46      | 4,63 | 0,382               | 4,25               | 4,10      |

$\Delta R$  gibt die Ohmzahl der zugefügten Hochfrequenzwiderstände an, die dann in Proz. des gesamten Widerstandes umgerechnet wurden. Zu beachten ist dabei, daß:

$$\Delta \lambda_v = \frac{\Delta R \cdot R_0}{(R_0 + \Delta R)^2} \cdot 100\%.$$

Hierauf ist die Wärmekorrektion zu berechnen. Aus der angegebenen Eichung für Kochsalz in Wasser beträgt für  $C = 24\,400 \text{ cm}$  und  $F = 10 \text{ mm} - 2 \text{ mm}$   $\Delta \lambda_w = 2,03 \text{ Proz.}$ , würde also für  $C = 3\,000 \text{ cm}$ :  $\Delta \lambda_w = 0,25 \text{ Proz.}$  betragen. Für Aceton als Lösungsmittel ergibt sich nach der angeführten Umrechnungsformel unter sonst gleichen Umständen:

$$\Delta \lambda_w = \frac{0,25 \cdot 1,03}{0,52 \cdot 0,79 \cdot 2,26} = 0,28 \text{ Proz.}$$

Für die übrigen Punkte der Kurve ist  $\Delta \lambda_w$  proportional dem Quadrate der Funkenspannung. Dieses  $\Delta \lambda_w$  muß für unser Beispiel, da der Temperaturkoeffizient negativ ist, von den Prozentzahlen subtrahiert werden, um den Spannungseffekt  $\Delta R_v$  allein zu erhalten. Beim Aufzeichnen der Kurve zeigt sich dann, daß sie nicht durch den Koordinatenanfangspunkt geht. ( $\Delta R_v$  = Ordinate,  $V$  = Abszisse). Das hat seinen Grund darin, daß zu Beginn der Meßreihe aus meßtechnischen Gründen ein beliebiger Hochfrequenzwiderstand zugelegt werden mußte, der z. B. in diesem Falle  $1,06 \Omega$  betrug. Wenn man jetzt durch Addition einer geeigneten Konstanten (hier  $-0,15 \text{ Proz.}$ ) die Kurve durch den Koordinatenanfang legt, erhält man die richtigen Werte für  $\Delta \lambda_v$ .

#### d) Bestimmung des Spannungseffektes

Meßtechnisch wurde in der früher angegebenen Weise<sup>2)</sup> verfahren. Es wurde für jede Kombination von Kapazität  $C$

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 83, S. 332. 1927.

2) J. Malsch und M. Wien, Ann. d. Phys. 83, S. 313. 1927.

und Selbstinduktion  $L$  eine Kurve aufgenommen, die den Spannungseffekt in Abhängigkeit von der Feldstärke darstellt. Die Schwingungszeiten waren so gewählt, daß die längere Schwingungsdauer immer das Doppelte der vorhergehenden kürzeren war. Das Dekrement blieb konstant und war etwa  $\vartheta = 2,7$ . Zur Berechnung der Wärmekorrektion wurden in

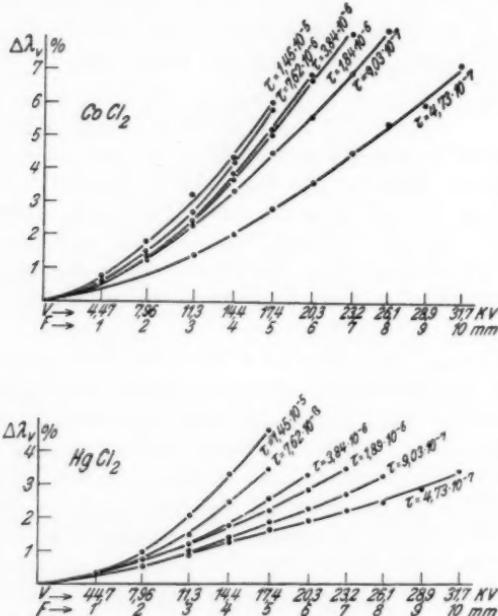


Fig. 4

der oben beschriebenen Weise die gewöhnlichen Temperaturkoeffizienten benutzt. Die folgenden beiden Kurvenbilder (Fig. 4) sind beliebig herausgegriffene Beispiele; die Änderung der Leitfähigkeit  $\Delta\lambda_v$  in Prozenten des Widerstandes ist aufgetragen in Abhängigkeit von der Funkenspannung und damit der Feldstärke im Elektrolyten. Es ist sofort zu erkennen, daß die Leitfähigkeit mit wachsender Feldstärke zunimmt,

aber nicht proportional, sondern ähnlich wie bei den wäßrigen Lösungen.

Weiter ist in der Figur eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Zeitdauer des angelegten Feldes zu beobachten, und zwar wird die Kurve um so steiler, je länger die Schwingungsdauer  $\tau$  ist.

#### 4. Versuchsergebnisse

Die im folgenden zu besprechenden Messungen wurden in dem schon erwähnten Gefäß VI ausgeführt. Wenn man den gemessenen Spannungseffekt, nachdem die Wärmekorrektion in der früher beschriebenen Weise in Rechnung gesetzt worden ist, in Abhängigkeit von der Feldstärke im Meßgefäß in einer Kurve darstellt, so zeigt sich, daß diese Kurve das theoretisch errechnete Gesetz<sup>1)</sup> erfüllt:

$$\Delta \lambda_v = A X^2 (1 - B X^2).$$

Die Werte für  $A$  und  $B$  wurden aus der aufgezeichneten Kurve mit Hilfe von errechneten Tabellen bestimmt. Eine Auswahl davon zeigt die folgende Zusammenstellung:

$$\begin{array}{lll} C = 6099 \text{ cm} & C = 12190 \text{ cm} & C = 24440 \text{ cm} \\ L = 87700 \text{ cm} & L = 43600 \text{ cm} & L = 21800 \text{ cm} \\ x = 0,0002 & x = 0,0004 & x = 0,0008 \\ R = 240 \Omega & R = 120 \Omega & R = 60 \Omega \end{array}$$

| Salz:                             | $A \cdot 10^{12}$ | $B \cdot 10^{13}$ | $A \cdot 10^{12}$ | $B \cdot 10^{13}$ | $A \cdot 10^{12}$ | $B \cdot 10^{13}$ |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| KJ                                | 3,34              | 4,38              | 3,34              | 5,27              | 2,63              | 5,27              |
| NaJ                               | 3,51              | 4,38              | 3,34              | 5,27              | 1,40              | 0,88              |
| CdJ <sub>2</sub>                  | 7,20              | 3,51              | 6,15              | 4,38              | 3,87              | 3,51              |
| CoCl <sub>2</sub>                 | 9,30              | 3,51              | 6,15              | 3,51              | 3,87              | 3,51              |
| ZnCl <sub>2</sub>                 | 7,20              | 3,16              | 4,38              | 3,51              | 4,38              | 5,27              |
| HgCl <sub>2</sub>                 | 4,38              | 4,38              | 5,09              | 3,16              | 4,03              | 4,38              |
| Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 7,20              | 3,51              | 5,27              | 4,38              | 2,11              | 4,38              |
| Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 6,85              | 4,38              | 3,51              | 4,38              | 2,29              | 5,27              |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 5,27              | 1,40              | 4,38              | 3,51              | 1,76              | 5,27              |
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 6,14              | 3,51              | 4,03              | 4,38              | 2,11              | 4,38              |
| CdBr <sub>2</sub>                 | 6,50              | 2,81              | 4,73              | 4,38              | 2,63              | 7,03              |

Die Genauigkeit, mit der sich die Konstanten ermittelten ließen, betrug wie bei den wäßrigen Lösungen<sup>2)</sup> für

1) M. Blumentritt, Ann. d. Phys. 85, S. 812. 1928. [5] 1. S. 195. 1929.

2) M. Wien, Ann. d. Phys. 85, S. 802. 1928.

$A$  etwa 5 bis 10 Prozent und für  $\mathfrak{B}$  zwischen 10 und 20 Prozent. Der Zeiteffekt machte sich auch in den Konstanten dadurch bemerkbar, daß sie mit wachsender Stoßdauer ebenfalls wachsen. Infolgedessen sind die absoluten Werte wegen des nicht erfaßbaren Zeiteffektes mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, nähern sich jedoch bei großem  $\tau$  einem Maximum. In der vorangehenden Tabelle ist die Schwingungszahl genügend groß gewählt, so daß dieser Höchstwert annähernd erreicht und der hierdurch bedingte Fehler nur klein sein dürfte.

Die Konstante  $A$  wächst ungefähr proportional mit dem Produkt der Wertigkeiten der Ionen und nimmt ab mit wachsender Konzentration.  $\mathfrak{B}$  läßt eine Zunahme nicht erkennen. Gegenüber den wässrigen Lösungen, für die sich nach der empirischen Formel<sup>1)</sup>:

$$A \lambda_v = 5,5 \cdot z_1^2 \cdot z_2^2 \cdot 10^{-13} \sqrt{\frac{x_0}{x}} (x_0 = 0,001)$$

berechnen läßt, ist  $A$  wesentlich größer und  $\mathfrak{B}$  kleiner. Theoretisch<sup>2)</sup> soll  $A$  umgekehrt proportional der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante  $D$  des Lösungsmittels sein, während sich  $\mathfrak{B}$  direkt proportional  $D$  ändern soll. Da die Dielektrizitätskonstante des Acetons  $1/4$  von derjenigen des Wassers ist, so stimmen die Beobachtungen qualitativ mit der Theorie überein. Quantitativ ist das nicht mehr der Fall. Der Grund dürfte darin liegen, daß einmal im Aceton die Voraussetzung der vollständigen Dissoziation nicht erfüllt ist und außerdem mit kleinerer Dielektrizitätskonstante die Rechnung ungenauer wird. Man darf also nicht mehr als die bestehende größtordnungsmäßige Übereinstimmung erwarten.

#### Der Grenzeffekt

Bei den Untersuchungen an wässrigen Lösungen hat es sich gezeigt, daß die Änderung der Leitfähigkeit sich nicht beliebig steigern läßt, sondern einem bestimmten Grenzwert zustrebt.<sup>3)</sup> Dieser Grenzwert ist abhängig von der Konzentration und wird erst bei sehr hohen Feldstärken erreicht. Es war zu vermuten, daß sich dieser „Grenzeffekt“ auch bei Acetonlösungen zeigen würde.

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 83, S. 802. 1928.

2) M. Blumentritt, Ann. d. Phys. [5] 1, S. 214. 1929.

3) M. Wien, Ann. d. Phys. 83, S. 354. 1927; [5] 1, S. 400. 1929.

Zur Bestimmung der Größe des Grenzeffektes mußte auch der Anfangsanstieg des Spannungseffektes bekannt sein. Es wurde deshalb, wie schon früher beschrieben<sup>1)</sup>, mit zwei verschiedenen Meßgefäßen gearbeitet; im ersten wurde der Spannungseffekt bei niedrigen Feldern gemessen, während im zweiten bis zu den höchsten überhaupt erreichbaren Feldstärken ge-

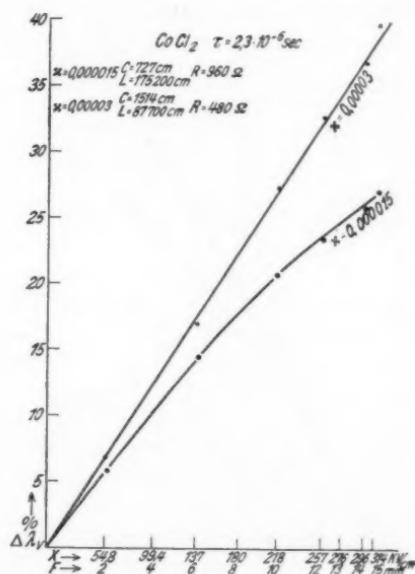


Fig. 5

messene wurde. Leider ließ sich der Grenzeffekt nur in einem Fall (KJ) erreichen. Bei  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  z. B. zeigte sich selbst bei den verdünntesten Lösungen ( $\mu = 0.000015$ ) keine Krümmung der Kurve des Spannungseffektes.  $\text{CoCl}_2$  hingegen zeigt schon eine Krümmung (Fig. 5), die auf das Vorhandensein des Grenzeffektes hindeutet. Noch stärker verdünnte Lösungen konnten nicht untersucht werden, weil der höhere Widerstand einer-

1) Vgl. Fußnote 3, S. 266.

seits und die kleinere Energie andererseits die Empfindlichkeit der Messung zu weit herabsetzen.

Einwandfrei erreicht wurde der Grenzeffekt nur bei KJ (Fig. 6) und zwar ergab sich für  $k = 0,00012$ :  $\Delta \lambda_g = 5$  Proz.;  $k = 0,00006$ :  $\Delta \lambda_g = 3,9$  Proz.;  $k = 0,00003$ :  $\Delta \lambda_g = 2,2$  Proz. Eigentümlicherweise ist bei LiBr der Verlauf anders und deutet

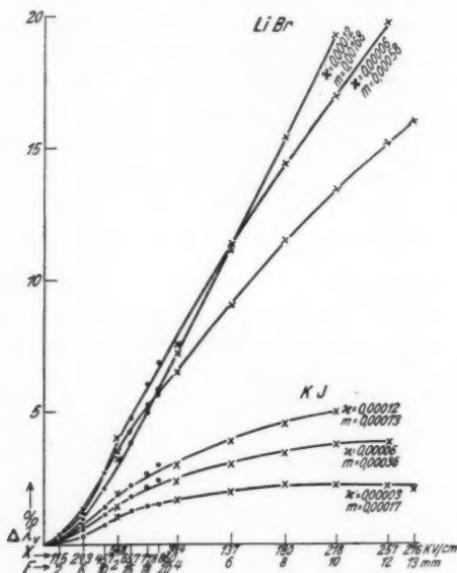


Fig. 6

darauf hin, daß hier ebenso wie bei den 1 · 2-wertigen Salzen eine Komplikation eintritt, die den eigentlichen Spannungseffekt überdeckt.

#### Der Konzentrationseffekt

Da in Acetonlösungen der Grenzeffekt auftritt, lag die Vermutung nahe, daß auch hier, wie in den wäßrigen Lösungen, ein Zusammenhang zwischen Grenzeffekt und Konzentrationseffekt bestehen müßte.<sup>1)</sup> Leider existieren für die

1) M. Wien, Ann. d. Phys. [5] 1, S. 400. 1929.

Äquivalentleitvermögen in Aceton nur wenige Messungen<sup>1)</sup>, die außerdem noch oft stark voneinander abweichen. Deshalb wurden zum Teil mit den schon benutzten Salzen und mit demselben Aceton neue Konzentrationsbestimmungen ausgeführt. Für KJ ergab sich z. B. die folgende Tabelle.

Leitfähigkeit des reinen Aceton:  $\kappa_0 = 2,8 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_\infty = 176$ ;

| $\kappa - \kappa_0$  | $\eta$                | $\lambda$ | $\sqrt{m}$           | $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ |
|----------------------|-----------------------|-----------|----------------------|----------------------------------|
| $3,36 \cdot 10^{-4}$ | $2,415 \cdot 10^{-6}$ | 139       | $4,91 \cdot 10^{-2}$ | 79,2                             |
| $1,82 \cdot 10^{-4}$ | $1,208 \cdot 10^{-6}$ | 151       | $3,47 \cdot 10^{-2}$ | 85,9                             |
| $9,52 \cdot 10^{-5}$ | $6,04 \cdot 10^{-7}$  | 157       | $2,46 \cdot 10^{-2}$ | 89,3                             |
| $4,90 \cdot 10^{-5}$ | $3,02 \cdot 10^{-7}$  | 162       | $1,73 \cdot 10^{-2}$ | 92,3                             |
| $2,49 \cdot 10^{-5}$ | $1,51 \cdot 10^{-7}$  | 165       | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | 93,8                             |
| $1,25 \cdot 10^{-5}$ | $7,22 \cdot 10^{-8}$  | 173       | $8,50 \cdot 10^{-3}$ | 98,4                             |
| $6,18 \cdot 10^{-6}$ | $3,61 \cdot 10^{-8}$  | 172       | $6,01 \cdot 10^{-3}$ | 97,9                             |

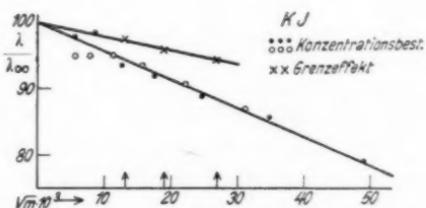


Fig. 7

Aus der Kurvendarstellung (Fig. 7) ersieht man, daß im Bereich der größeren Konzentration die gemessenen Punkte genau auf einer Geraden liegen. Das heißt, daß das Wurzelgesetz befolgt ist. Bei größerer Verdünnung gehen die Kurven für verschiedene Messungen (in der Figur durch Punkte und Kreise bezeichnet) jedoch merklich auseinander. Es treten hier schon bei den 1:1-wertigen Lösungen Störungen auf, die sich bei den wäßrigen Lösungen erst mit höherer Wertigkeit bemerkbar machen. Dazu kommt schließlich noch, daß die Werte für  $\lambda_\infty$  nicht sicher bekannt sind, die sich bei wäßrigen Lösungen

1) Ostwald-Drucker, Handb. d. allg. Chemie IV. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen.

aus den bekannten Ionenbeweglichkeiten berechnen ließen. Man kann hier nur feststellen, daß die Kurven für verschiedene Meßreihen parallele Geraden sind; das heißt, es ließe sich lediglich der Winkel, den sie mit der Linie für  $\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = 100$  bilden, genauer bestimmen. Andererseits scheint die mit Kreuzen bezeichnete Kurve für die ermittelten Grenzeffekte ebenfalls eine Gerade zu sein, die aber mit der genannten Linie einen etwas kleineren Winkel bildet, als die Kurve für den Konzentrationseffekt. Vielleicht spielt hierbei der Zeiteffekt eine gewisse Rolle.

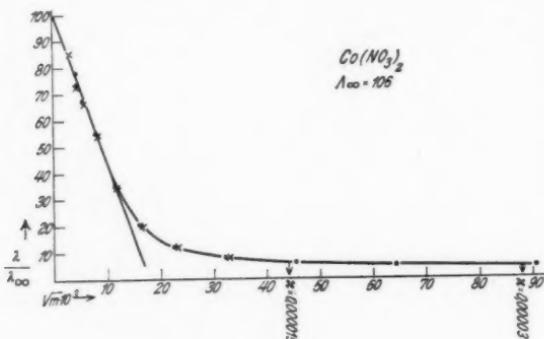


Fig. 8

LiBr zeigt [nach Messungen von Dutoit und Levier<sup>1)</sup>] eine starke Abweichung vom Wurzelgesetz. Eine Übereinstimmung von Grenz- und Konzentrationseffekt ist deshalb auch nicht zu erwarten.

Für die untersuchten 1-2wertigen Salze traten auch bei den Konzentrationsbestimmungen größere Schwierigkeiten auf, weil  $\lambda_\infty$  bei so großen Verdünnungen liegt, daß die Leitfähigkeit  $\lambda$  der Leitfähigkeit  $\lambda_0$  des reinen Lösungsmittels schon recht nahe kommt. Für  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  wurde aus der Kurve (Fig. 8)  $\lambda_\infty$  zu 106 extrapoliert.  $\text{CoCl}_2$  zeigte genau analogen Verlauf. Die an die Kurve gezeichneten Pfeile geben die Konzentrationen an, für

1) P. Walden, Ostwald-Drucker, Handb. d. allg. Chemie IV. 2. S. 228. 1924.

die der Spannungseffekt gemessen wurde. Diese Punkte liegen aber ganz in dem Teil der Kurve, in welchem das Wurzelgesetz keine Geltung mehr hat, also auch keine Übereinstimmung zwischen Konzentrations- und Grenzeffekt zu erwarten ist. Um den Grenzeffekt in dem ersten, geradlinigen Teil der Kurve zu messen, wäre es erforderlich gewesen, mit weit geringeren Leitfähigkeiten zu arbeiten, was technisch nicht möglich war. Die Frage nach der Übereinstimmung zwischen Grenz- und Konzentrationseffekt muß zunächst noch als unentschieden betrachtet werden, wenn auch, wenigstens bei den einwertigen Lösungen, beide Größen von derselben Größenordnung zu sein scheinen.

Charakteristisch ist bei dem Konzentrationseffekt der Knick, der schon bei sehr geringen Konzentrationen auftritt; z. B. bei  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  bei etwa  $\sqrt{m} = 18 \cdot 10^{-3}$  oder bei  $\text{CoCl}_2$  bei  $\sqrt{m} = 25 \cdot 10^{-3}$ . Eine analoge Erscheinung zeigt sich auch dann, wenn die Zähigkeit des Lösungsmittels erhöht wird, so z. B. bei Rohrzuckerlösungen.<sup>1)</sup> Das scharfe Umbiegen der Kurve ist bei den Acetonlösungen viel schärfer ausgeprägt als bei wässrigen Lösungen und weist darauf hin, daß sich dem Konzentrationseffekt noch ein weiterer „Effekt“ zu überlagern scheint, der mit der Wertigkeit stark zunimmt und vielleicht auch den großen Zeiteffekt bedingt. Die Debyeschen Vorstellungen beherrschen die elektrolytische Leitfähigkeit jedenfalls nur in einem kleinen Bereich, während darüber hinaus dann etwas hinzutritt, das vorläufig nicht erklärlich ist, denn es fehlt noch eine Theorie, die auch für konzentrierte Lösungen gilt.

#### Zusammenfassung

Die Debye-Onsager-Blumentrittsche Theorie des Spannungseffektes der Elektrolyte ergibt eine Abhängigkeit des Effektes von der Viskosität und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Um die Theorie nach dieser Hinsicht zu prüfen, wurden die Untersuchungen auf Aceton als Lösungsmittel ausgedehnt.

Als Voruntersuchungen wurde das Leitvermögen verschiedener Salze in Aceton gemessen und festgestellt, daß nur 1·1- und 1·2-wertige Salze geeignete Löslichkeit und damit

1) H. Possner u. M. Wien, Phys. Ztschr. 30. S. 161. 1929.

Leitfähigkeit besitzen. Ferner wurde festgestellt, daß der Einfluß geringer Beimengungen von Wasser auf den Spannungseffekt nicht merklich ist.

Bei der Messung des Spannungseffektes wurde mit geringen Abweichungen die gleiche Methode benutzt, wie sie J. Malsch und M. Wien beschrieben haben.

Die Versuche ergaben, wie bei den wäßrigen Lösungen, eine Abhängigkeit des Effektes von der Dauer des Stoßes, es wurde daher mit möglichst großen Stoßdauern gearbeitet. Der Spannungseffekt ließ sich bis zu hohen Feldstärken  $X$  wie bei den wäßrigen Lösungen durch den Ausdruck  $AX^2(1 - \mathfrak{B}X^2)$  darstellen, wobei entsprechend der Theorie  $A$  allgemein wesentlich größer und  $\mathfrak{B}$  kleiner als bei den wäßrigen Lösungen war.

Der Grenzeffekt ist bei den Acetonlösungen schwerer zu erreichen, konnte aber bei KJ gemessen werden. Zum Vergleich wurde der Konzentrationseffekt experimentell bestimmt. Es ergibt sich, daß Grenz- und Konzentrationseffekt bei KJ in dieselbe Größenordnung fallen.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Jena auf Anregung von Hrn. Geheimrat Professor Dr. M. Wien ausgeführt. Ihm, meinem hochverehrten Lehrer, fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet für die in so reichem Maße zuteil gewordene Förderung und für alles das, was ich in seinem Institut erleben durfte.

Der Firma Schott & Gen., Jena, bin ich ebenfalls für die Überlassung von mehreren Minosflaschen zu bestem Dank verpflichtet.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 6. Juni 1930)

